BEITRAG ZUR STANNAZANSPALTUNG DURCH BORANDERIVATE: ASYMMETRISCHE DIBORYLAMINE UND NEUE BN-HETEROCYCLEN

Theo Gasparis-Ebeling
aus
Rethymno/Kreta

Diss
München
1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0026

BEITRAG ZUR STANNAZANSPALTUNG DURCH BORANDERIVATE: ASYMMETRISCHE DIBORYLAMINE UND NEUE BN-HETEROCYCLEN

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

eingereicht am 12. 09. 1984

von

Theo Gasparis-Ebeling

aus

Rethymno/Kreta

meinen Eltern,

Hanni, Melina und Larissa

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1979 bis Dezember 1983 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt. Ihm, als meinem Lehrer, möchte ich an dieser Stelle für seine Anleitung und großzügige Unterstützung danken, die mir diese Arbeit ermöglichten.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 11. 1984

Inhaltsverzeichnis

I	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
II	BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	4
1	Reaktionen von Silylaminen mit Borhalogeniden ..	4
1a	Einleitung	4
1b	Reaktion von Tris(trimethylsilyl)amin mit bortrichlorid	7
2	Perhalogenierte Diborylamine	10
2a	Darstellungsmethoden für Diborylamine	10
2b	Ausgangsverbindungen	12
2c	Reaktion von Silyldistannylaminen mit Bortrichlorid	17
2d	Versuche zur Darstellung von Bis(dibromboryl)-trimethylsilylamin	19
2e	Darstellung von Bis(difluorboryl)trifluor-silylamin	20
2f	Nucleophile Substitution an Bis(dichlorboryl)-trimethylsilylamin	21
2g	^{1}H- und ^{11}B-NMR-Untersuchungen	23
2h	Schwingungsspektren	29
2i	Massenspektren	31
2j	Thermische Stabilität	38
3	Stannylaminoborane	39
3a	Einleitung	39
3b	Silylstannylaminoborane	41

3c	NMR-spektroskopische Untersuchungen	44
3d	Schwingungsspektren	47
3e	Das Massenspektrum von Trimethylsilyl-(trimethylstannyl)aminodichlorboran	50
4	Reaktion von Silyldistannylaminen mit Halogenborolanen (Molverhältnis 1:2)	52
4a	Symmetrisch substituierte Diborylamine	52
4b	Unsymmetrisch substituierte Diborylamine	57
4c	Reaktion von Bis(Benzodioxaborolanyl)trimethylsilylamin 57 und Bis(dithiaborolanyl)trimethylsilylamin 56 mit Bortrichlorid	60
4d	Schwingungsspektren	61
4e	NMR-spektroskopische Untersuchungen	63
4f	Massenspektroskopische Untersuchungen	71
5	BN-oligomere Verbindungen	75
5a	Einleitung	75
5b	Thermische Zersetzung von Stannylaminoboranen ..	76
5c	Reaktion von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin mit Tris(methylthio)boran	80
5d	BN-Kettenmoleküle	86
5e	NMR-spektroskopische Untersuchungen	88
5f	Schwingungsspektren	93
5g	Massenspektroskopische Untersuchungen	96
5h	Struktur des Heptaazahexaboraphenalens 96	104
III	EXPERIMENTELLER TEIL	105
1	Versuchsbedingungen, Meß- und Analysenmethoden .	105

2 Ausgangsverbindungen 106
2a Handelspräparate 106
2b Nicht selbst dargestellte Verbindungen 107
2c Nach Literaturvorschriften dargestellte Ausgangsverbindungen 107
3 Beschreibung der Versuche 108
IV ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE 141
V LITERATURVERZEICHNIS 144
VI DANK 156
VII LEBENSLAUF 157

I EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Seit mehr als 80 Jahren sind die ersten von MICHAELIS und LUXEMBURG[1] aus Borhalogenid und sekundären Aminen dargestellten Aminoborane bekannt. Doch erst 50 Jahre später wurde diese Verbindungsklasse von WIBERG[2] eingehend untersucht, der die thermische Zersetzung von Amin-Boranen zu Aminoboranen und deren Kondensation zu Borazinen beschrieb. Auf diese Weise konnte er substituierte Aminoborane darstellen. Das Interesse an der neuen Verbindungsklasse war nicht zuletzt deswegen groß, weil ihre BN-Gruppe isoster und isoelektronisch mit der Ethyleneinheit ist. WIBERG[2] wies als erster auf den Doppelbindungscharakter der BN-Bindung in Aminoboranen hin, die durch Beteiligung des freien Elektronenpaars des Stickstoffs und des unbesetzten p_z-Orbitals des Bors zustandekommt. Voraussetzung dazu ist die koplanare Anordnung der drei Bindungen am Bor- und Stickstoffatom in Verbindung mit einer sp^2-Hybridisierung beider Bindungspartner[3]. Den Nachweis für diese Konformation führten GOUBEAU und BECHER am Beispiel einfacher Aminoborane[4,5]. Die aus Infrarotspektren errechneten Kraftkonstanten ergaben einen Wert von ca. 7 mdyn/A [6,7].

Aus der Lage der asymmetrischen BN-Schwingung haben NIEDENZU und DAWSON[3,8] mit Hilfe der GORDY'schen Regel[9] eine BN-Bindungsordnung von 1.8 errechnet und somit die höchste, die dreifach koordiniertes Bor mit irgend einem anderen Element bei Zimmertemperatur erreicht.

MO-Berechnungen legen eine energetische Behinderung der freien Rotation um die BN-Bindung von ca. 20 kcal/Mol nahe und lassen somit das Auftreten von cis-trans-Isomeren wahrscheinlich erscheinen[10]. Das wurde auch kurz darauf durch ^{1}H-NMR-Untersuchungen[10,11] an unsymmetrisch substituierten Aminoboranen bestättigt, so daß der Doppelbindungscharakter zwischen Bor und Stickstoff in dreifach koordinierten BN-Verbindungen als gesichert gelten kann. Die dabei untersuchten Verbindungen des Typs Me_2B-NR'R" liefern im ^{1}H-NMR-Spektrum für die Methylprotonen am Bor zwei Signale, da die B-Methylgruppen bei R' ≠ R" am Stickstoff magnetisch nicht äquivalent sind. Erst bei höherer Temperatur ist die Rotation ausreichend schnell, um die NMR-Signale zusammenfallen zu lassen. Aus der Temperaturabhängigkeit ließ sich die Aktivierungsenergie für die Rotation berechnen. Die Werte betragen 10-15 kcal/Mol und stimmen somit mit den theoretischen recht gut überein.

Dipolmomentmessungen[12] ergaben für die BN-Bindung in Aminoboranen ein sehr kleines Bindungsmoment. Die durch die große Elektronegativitätsdifferenz zwischen Bor und Stickstoff (nach PAULING[13]: EN_B= 2.01, EN_N= 3.07) bedingte Polarisierung der σ-BN-Bindung wird durch die Rückführung von Ladungsdichte in der π-BN-Bindung von dem doppelbesetzten p_z-Orbital des Bors so kompensiert, daß für die BN-Bindung insgesamt nur ein kleines Dipolmoment resultiert.

Trotz der oben genannten Ähnlichkeiten zwischen BN- und C=C-Bindung darf das grundsätzlich unterschiedliche durch die Po-

larität der BN-Bindung bedingte chemische Verhalten nicht in den Hintergrund geraten. So ist für Aminoborane die Substitution und nicht wie bei den Olefinen die Addition charakteristisch.

In der vorliegenden Arbeit sollten BN-Verbindungen vom Aminoboran-Typ untersucht werden

a) unter dem Gesichtspunkt einer BN-Konjugation

b) unter dem Gesichtspunkt der Cyclisierung.

Zur Klärung des ersten Aspekts benötigt man Verbindungen des Typs $R_2N\text{-}BX\text{-}NR\text{-}BX_2$, die man als funktionelle Diborylamine bezeichnen kann. Es gilt, den Einfluß verschiedener Substituenten X auf die BN-Bindungen zu untersuchen. In diesem Zusammenhang war es notwendig, auch Diborylamine des Typs $X_2B\text{-}NR\text{-}BX_2$ sowie $X_2B\text{-}NR\text{-}BY_2$ darzustellen und zu untersuchen.

Die thermische Stabilität der Diborylamine variiert in Abhängigkeit von den Substituenten über weite Temperaturbereiche. Bei ihrer Zersetzung fallen meist Borazine als die thermodynamisch stabilsten Produkte an.

In der vorliegenden Arbeit sollte weniger die thermische Zersetzung der Diborylamine selbst untersucht werden, als vielmehr die Frage, ob bei ihrer Synthese aus mehrfunktionellen Molekülen außer Diborylaminen und Borazinen auch andere BN-Heterocyclen als Nebenprodukte entstehen, da sich damit ein Tor in die Chemie der anellierten BN-Heterocyclen, einem Vernachlässigten Gebiet der BN-Chemie, öffnen würde.

II BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

1 Reaktion von Silylaminen mit Borhalogeniden

1a Einleitung

Spektroskopische Untersuchungen an Silicium-Stickstoff-Verbindungen führen zu der heute allgemein vertretenen Auffassung, daß die SiN-Bindung durch eine Bindungsordnung >1 zu beschreiben ist, das bedeutet, daß zu der SiN-σ- eine SiN-π-Bindung hinzukommt.

Strukturuntersuchungen[14-16] von Silylaminen weisen dem Stickstoff eine trigonal-planare Koordination, d.h. sp^2-Hybridisierung am N-Atom zu. Eine (dp)-π-Wechselwirkung zwischen Silicium und Stickstoff wird dadurch begünstigt. Die Auswirkungen dieser Umhybridisierung von sp^3 bei Ammoniak und organischen Aminen zu sp^2 bei Di- und Trisilylaminen* sind, die in der Reihe

$$R_3N \quad R_2N\text{-}SiR_3 \quad R\text{-}N(SiR_3)_2 \quad N(SiR_3)_3$$

abnehmende Basizität und unterstützt durch sterische Hinderung, die Unfähigkeit der Silylamine bei Raumtemperatur stabile Addukte[19] und vierfach koordinierte Ammoniumionen zu Bilden.

---

*Bei Monosilylaminen hängt es von der EN der Silylsubstituenten ab, ob der Stickstoff trigonal-planar (z.B. $Cl_3Si\text{-}NR_2$) oder trigonal-pyramidal (z.B. $H_3Si\text{-}NR_2$, $Me_3Si\text{-}NR_2$) koordiniert ist[31].

Zahlreiche Arbeiten beschreiben Reaktionen zwischen Borhalogeniden und Silylaminen[20-30]. Das bei tiefen Temperaturen spektroskopisch nachgewiesene Addukt I Gl.(1) zerfällt ab -20°C langsam in die Ausgangsverbindungen wieder. Die Reaktion nach Gl.(2) zum Aminoboran unter Abspaltung von R_3SiX setzt bei 0-20°C ein.

$$\rightleftharpoons (R_3Si)_{3-n}NR_n + BX_3 \qquad (1)$$

I

$$(R_3Si)_{3-n}NR_n + BX_3 \longrightarrow (R_3Si)_{2-n}NR_nBX_2 + R_3SiX \qquad (2)$$

II

$$\longrightarrow (XR_2Si)_{3-n}NR_n + RBX_2 \qquad (3)$$

III

R, R' = Alkyl, X = Halogen n = 0, 1, 2

Gelegentlich läßt sich das Aminoboran II nicht isolieren, da es unter erneuter Silazanspaltung zum Borazin nach Gl.(4) und (5) weiterreagiert[27].

$$3\ (R_3Si)_2N\text{-}BX_2 \longrightarrow (R_3SiN\text{-}BX)_3 + 3\ R_3SiX \qquad (4)$$

$$3\ Me_3Si\text{-}\overset{\overset{R}{|}}{N}\text{-}BX_2 \longrightarrow (RN\text{-}BX)_3 + 3\ R_3SiX \qquad (5)$$

Bei den höheren Borhalogeniden gewinnt die Methylierungsreaktion nach Gl.(3) immer mehr an Gewicht.

Versucht man, das unterschiedliche Verhalten der Borhalogenide in ihrem Verhalten gegenüber Silylaminen zu erklären, so stellt man fest, daß es entscheidend von drei Faktoren beeinflußt wird:

1. durch die LEWIS-Acidität von BX_3

2. durch die Molekülgröße von BX_3

3. durch die Reaktionstemperatur

Das in den meisten Fällen beobachtete Anwachsen der LEWIS-Acidität der Borhalogenide in der Reihenfolge $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 < BI_3$ läßt sich mit der in gleicher Richtung stark abnehmenden (pp)-π-Rückbindung zwischen dem "kleinen" $2p_z$-Orbital des Bors und den "größer" werdenden p_z-Orbitalen der Halogene aus den höheren Perioden erklären. Die geringe Basizität des Stickstoffs und seine sterische Abschirmung durch die Alkylgruppen in Silylaminen lassen nur bei tiefen Temperaturen eine Adduktbildung mit kleinen Molekülen wie BF_3 und BCl_3 zustandekommen. Bei Raumtemperatur reicht jedoch ihre LEWIS-Acidität zur Silazanspaltung aus. Eine Methylierung des Borhalogenids wird bei BF_3 nicht[27,32] und bei BCl_3 erst bei höherer Temperatur beobachtet[33]. Die "größeren" Borhalogenide BBr_3 und BI_3 bilden bei tiefer Temperatur keine Addukte, und auch bei Zimmertemperatur kommt es wegen der sterischen Hinderung durch die Silylgruppen nicht zur Wechselwirkung mit dem Stickstoff und zur Silazanspaltung. Vielmehr werden diese Borhalogenide durch die Me_3Si-Gruppen methyliert. BI_3 als stärkste LEWIS-Säure un-

ter den Borhalogeniden reagiert bis zum BMe_3 durch, während BBr_3 auf der Stufe von $MeBBr_2$ stehenbleibt. Das Ausbleiben der Nebenprodukte Me_2BBr und BMe_3 sowie die bei strenger Einhaltung der Reaktionsbedingungen bis zu 95% großen Ausbeuten machen aus Reaktion nach Gl.(6) ein ausgezeichnetes Verfahren zur Darstellung von $MeBBr_2$[34].

$$N(SiMe_3)_3 + 3\ BBr_3 \longrightarrow N(SiMe_2Br)_3 + 3\ MeBBr_2 \qquad (6)$$

Die bisher bekannten Verfahren zur Darstellung von $MeBBr_2$, ausgehend von BBr_3 und $SnMe_4$[35], $PbMe_4$[36] oder $AlMe_3$[37], erfordern einen viel größeren apparativen Aufwand, verlaufen wenig spezifisch und liefern als Nebenprodukt Me_2BBr[36,38].

1b Reaktion von Tris(trimethylsilyl)amin mit Bortrichlorid

Versuche, durch Silazanspaltung zu Diborylaminen mit funktionellen Gruppen am Bor zu kommen, sind fehlgeschlagen[39-41]. Dennoch erschien das System $N(SiMe_3)_3$ + BCl_3 für dieses Vorhaben geeignet. Erste Versuche von NÖTH und SPRAGUE[25] sowie von HAUBOLD und KRAATZ[32] zeigen, daß BCl_3 unter milden Bedingungen $N(SiMe_3)_3$ angreift und daß es zur Spaltung einer Si-N-Bindung nach Gl.(7) kommt:

$$\longrightarrow \underset{\underline{2}}{(Me_3Si)_2N\text{-}BCl_2} + Me_3SiCl \qquad (7)$$

$$\longrightarrow \underset{\underline{3}}{(Me_3Si)_2N\text{-}SiMe_2Cl} + MeBCl_2 \qquad (8)$$

$$N(SiMe_3)_3 \quad \underline{1} \longrightarrow \underset{\underline{4}}{Me_3Si\text{-}N(BCl_2)_2} + 2\ Me_3SiCl \qquad (9)$$

$$\longrightarrow \underset{\underline{5}}{N(BCl_2)_3} + 3\ Me_3SiCl \qquad (10)$$

Unsere Untersuchungen bestätigen,daß dieses Ergebnis richtig ist. Das Aminoboran läßt sich mit guter Ausbeute isolieren. Bei Raumtemperatur wird keine Methylierung des BCl_3 nach Gl.(8) beobachtet.

Wir hatten gehofft, bei Verschärfung der Reaktionsbedingungen einen zweiten bzw. dritten elektrophilen Angriff der LEWIS-Säure auf den Amin-Stickstoff erreichen zu können, um auf diese Weise zu den neuen Verbindungsklassen der Di- und Triborylamine 3 und 4 zu kommen. Wir haben 16 h lang und unter starkem Rühren BCl_3 in die siedende Benzollösung von 1 eingeleitet, das überschüssige BCl_3 und das Lösungsmittel bei RT/14 Torr abgezogen und den Rückstand der fraktionierten Destillation unterzogen. Wir erhielten dabei die Produkte 1 und 2 im Verhältnis 1:1, aber keine Spur von 4 oder gar 5. Die Substitution einer Silyl- durch die Cl_2B-Gruppe in 1 senkt die Elektronendichte

und somit auch die Nucleophilie des Stickstoffs offensichtlich so stark, daß die Elektrophilie des BCl_3 nicht mehr ausreicht, um den Stickstoff in 2 anzugreifen und eine Silylgruppe abspalten zu können, trotz der deutlichen Abnahme der sterischen Hinderung in 2 im Vergleich zu 1.

Tab.1 Chemische Verschiebung und Siedepunkte der Verbindungen 1 und 2 (Literaturangaben[42] in Klammern)

Verbindung	^{1}H-NMR (ppm)	^{11}B-NMR (ppm)	Sdp (°C/Torr)
$(Me_3Si)_2N\text{-}BCl_2$	0.33 (0.30)	36.7 (36.6)	75/14 (82/11)
$(Me_3Si)_2SiMe_2Cl$	0.26/0.57	–	85/14

Beim Vergleich der ^{1}H-NMR-Verschiebungen von 1 und 2 in Tab.1 fällt auf, daß, von Anisotropieeffekten abgesehen, die Beanspruchung des freien N-Elektronenpaars durch die Borylgruppe nur geringfügig größer ist als die durch die $ClMe_2Si$-Gruppe.

2 Perhalogenierte Diborylamine

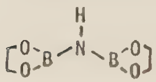
2a Darstellungsmethoden für Diborylamine

Diborylamine wurden erstmals 1960 von NÖTH[21], aufbauend auf Untersuchungen von BURG und KULJIAN[43] sowie von SIJUSHI und WITZ[44] durch Silazanspaltung, nach Gl.(11) und (12) dargestellt:

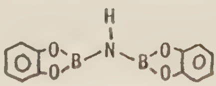
$$2\ R_2BCl\ +\ R'_3Si\text{-}NR''\text{-}SiR'_3 \longrightarrow R_2B\text{-}NR''\text{-}BR_2\ +\ 2\ R'_3SiCl \qquad (11)$$

$$R_2BCl\ +\ R'_3Si\text{-}NR''\text{-}BR_2 \longrightarrow R_2B\text{-}NR''\text{-}BR_2\ +\ R'_3SiCl \qquad (12)$$

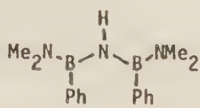
Wenig später berichteten andere Arbeitsgruppen über die Diborylamine 6[45], 7[46] und 8[22], die ebenfalls nach der gleichen Methode erhalten wurden:



6

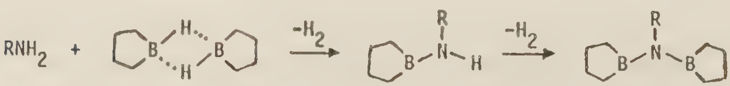


7



8

KÖSTER und IWASAKI[47] berichteten über die thermische Umsetzung von Bisborolanen mit primären Aminen und Aminoboranen nach Gl. (13), die allerdings nur bei Verwendung des dimeren Borolans zu dem Diborylamin vom Typ 9 führt.



9 (13)

Die direkte Aminolyse von Bisaminochlorboran mit t-Butylamin zum Diborylamin 10 gelang LAPPERT und MAJUMDAR[48,49]:

$$2\ (^tBuNH_2)_2BCl\ +\ 3\ ^tBuNH_2 \longrightarrow$$

$$^tBuN(B(NH^tBu)_2)_2\ +\ 2\ ^tBuNH_3Cl \qquad (14)$$

10

Für die Darstellung von alkylierten Aminoboranen gut, für Diborylamine jedoch wegen schlechter Ausbeuten weniger gut geeignet, ist die Reaktion von metallierten Aminen und Aminoboranen mit Borhalogeniden[39,50] nach Gl.(15) und (16):

$$R'R''NLi\ +\ R_2BX \longrightarrow R'R''N\text{-}BR_2\ +\ LiX \qquad (15)$$

$$R_2B\text{-}NR'Li\ +\ R_2BX \longrightarrow R'N(BR_2)_2\ +\ LiX \qquad (16)$$

Diborylamine mit funktionellen Gruppen am Bor wurden ferner durch Umsetzung von $N(SiMe_3)_3$ mit $MeBBr_2$ erhalten. Dadurch öffnete sich der Weg zu einer Vielzahl substituierter Diborylamine [40,41]:

$$N(SiMe_3)_3\ +\ 2\ MeBBr_2 \longrightarrow$$

$$Me_3Si\text{-}N(BMeBr)_2\ +\ 2\ Me_3SiCl \qquad (17)$$

Einen erheblichen Fortschritt für die Synthese von Di-[51] und

Triborylaminen[52] verdankt man der sog. Stannazanspaltung gemäß Gl.(18) und (19):

$$2\ R'_2BX + R''\text{-}N(SnMe_3)_2 \longrightarrow R''\text{-}N(BR_2)_2 + 2\ R_3SnX \qquad (18)$$

$$N(SnR_3)_3 + 3\ R'_2\text{-}BX \longrightarrow N(BR'_2)_3 + 3\ R_3SnX \qquad (19)$$

2b Ausgangsverbindungen

Nachdem die unter 1b beschriebene Umsetzung von $N(SiMe_3)_3$ mit BCl_3 wegen zu geringer Nucleophilie der Zwischenstufe $(Me_3Si)_2$ N-BCl_2 die Weiterreaktion zum Diborylamin $Me_3SiN(BCl_2)_2$ nicht erlaubt, haben wir versucht, SnN-Bindungen in Stannylaminen mit Borhalogenid zu spalten, um das gleiche Ziel, Tetrahalogendoborylamine zu gewinnen, zu erreichen. Erste Versuche aus 11 und BF_3 gemäß (20) über 12 darzustellen, lieferten kein eindeutiges Ergebnis[33]. Unabhängig von der eingesetzten BF_3-Menge findet stets eine 1:1-Umsetzung statt. Es konnte jedoch weder das Aminoboran 12 noch das vermutlich cyclische Produkt 13 nach Gl.(20) von dem polymer anfallenden Me_3SnF analyserein isoliert werden.

$$\underset{\underline{11}}{{}^tBu\text{-}N(SnMe_3)_2} + BF_3 \xrightarrow{-\ Me_3SnF} \underset{\underline{12}}{{}^tBu\text{-}N(SnMe_3)BF_2} \xrightarrow{-\ Me_3SnF} \underset{\underline{13}}{({}^tBuN{=}BF)_n} \qquad (20)$$

Auf der Suche nach weiteren für Diborylamin-Synthesen geeigneten Reaktionspartnern stießen wir auf die von ROESKY und WIEZER[53] in exothermer Reaktion von 14 mit Methylchlorsilanen erhaltenen Silyl-stannyl-aminen 15 - 18:

$$Me_{3-n}SiCl_{n+1} + \underset{14}{N(SnMe_3)_3} \longrightarrow Cl_nMe_{3-n}Si\text{-}N(SnMe_3)_2 + Me_3SnCl \qquad (21)$$

n	0	1	2	3
Verb.	15	16	17	18

Bisher waren Silylstannylamine nur durch Salzreaktionen oder Transaminierungen erhältlich[53]. Das Methylchlorsilan dient bei obigen Reaktionen gleichzeitig als Lösungsmittel und reagiert auch bei mehrstündigem Rückflußkochen nicht mehr mit den gebildeten Verbindungen 15 - 18 weiter, analog zu der Umsetzung von $N(SiMe_3)_3$ mit BCl_3 nach Gl.(7). Hier wie dort wird die Basizität des Stickstoffs durch die Einführung einer Silyl- bzw. Borylgruppe so weit gesenkt, daß dessen Nucleophilie für einen elektrophilen Angriff der LEWIS-Säure nicht mehr ausreicht.

Dieses Verfahren läßt sich auch zur Darstellung der entsprechenden Germanium-Verbindungen anwenden. Gl. (22) formuliert das Reaktionsprodukt 19. Daneben erhält man aber auch noch 20. Dies zeigt, daß auch eine Methylierung des $GeCl_4$ stattfinden muß:

$$GeCl_4 + N(SnMe_3)_3 \longrightarrow \underset{\underline{19}}{Cl_3Ge\text{-}N(SnMe_3)_2} + Me_3SnCl \qquad (22)$$

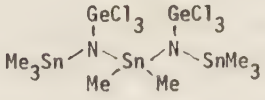
$$3\ GeCl_4 + 2\ N(SnMe_3)_3 \longrightarrow \underset{\underline{20}}{Me_3Sn\text{-}N(GeCl_3)\text{-}Sn(Me)_2\text{-}N(GeCl_3)\text{-}SnMe_3} + 3\ Me_3SnCl + Cl_3GeMe \qquad (23)$$

Tabelle 2 enthält die ausgehend von $N(SnMe_3)_3$ durch Stannazan-Spaltung erhaltenen neuen Stannylamine.

Tab.2 Ausbeuten und physikalische Charakterisierung von durch Stannazan-Spaltung erhaltenen Stannylaminen (Literaturwerte[53] in Klammern)

Nr.	Verbindung	Ausb.(%)	Sdp.(°C/Torr)	Schmp.(°C)
15	$Me_3Si\text{-}N(SnMe_3)_2$	92(85)	54/0.4(52/0.4)	10
16	$ClMe_2Si\text{-}N(SnMe_3)_2$	85(83)	65/0.1(65/0.1)	
17	$Cl_2MeSi\text{-}N(SnMe_3)_2$	90.5(88)	75/0.1(74/0.1)	
18	$Cl_3Si\text{-}N(SnMe_3)_2$	91.5(86)	86/0.4(84/0.4)	48(46-48)
19	$Cl_3Ge\text{-}N(SnMe_3)_2$	82	92/0.1	
20	$Cl_3Ge\text{-}N(SnMe_3)\text{-}Cl_3Ge\text{-}N(SnMe_2)\text{-}SnMe_3$	5	120/10^{-3} Sublp.	200 Zers.

Der Destillationsrückstand bei der Isolierung von 19 ließ sich im Hochvakuum sublimieren. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Verbindung weist zwei Signale im Verhältnis 3 : 1 auf. Zusammen mit der Cl-Analyse und der Schwerflüchtigkeit der Verbindung nehmen wir daher an, daß es sich dabei um Verbindung 20 handelt:



20

Die in Methylenchlorid ermittelten ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 15 - 20 sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tab.3 ^{1}H-NMR-Daten der Stannyl- und Germylamine 15 - 20

Verb.	Si-Me	Sn-Me	$^2J(^1H, ^{119}Sn)$	$^2J(^1H, ^{117}Sn)$
15	0.05	0.24	55.2	53.9
16	0.40	0.32	56.5	53.6
17	0.72	0.37	57.2	55.0
18	-	0.43	57.4	55.4
19	-	0.37	58.8	56.0
20	-	0.78 (Me_3)	(-)	(-)
		1.47 (Me_2)	(-)	(-)

Die NMR-Daten von Tab.3 weisen auf eine Substituentenabhängigkeit der chemischen Verschiebung hin. Je mehr Methylgruppen durch elektronenziehende Chloratome am Si-Atom ersetzt werden,

desto geringer ist die elektronische Abschirmung der übrigen Protonen, d.h. ihre ^{1}H-NMR-Signale wandern zu tieferem Feld. Typisch ist auch die Zunahme der (^{1}H,^{119}Sn)-Kopplungskonstante mit steigendem Ersatz der Methylgruppen durch elektronegative Reste[53].

Strukturuntersuchungen an Di- und Trisilylaminen[14,16] belegen trigonal-planar koordinierten Stickstoff. Gleiches gilt auch für Monosilylamine, sofern elektronenziehende Substituenten an der Silylgruppe stehen. So ist z.B. $Cl_3Si\text{-}NMe_2$ trigonal-planar, während das Stickstoff Atom in $Me_3Si\text{-}NMe_2$ trigonal-pyramidal koordiniert ist.[31] Wir nehmen jedoch an, daß in unserem Fall nicht nur 18 sondern auch 15 - 17 trigonal-planar koordinierten, d.h. sp^2-hybridisierten Stickstoff enthalten, weil nicht nur das Silizium sondern auch die übrigen Vertreter der vierten Gruppe mit Ausnahme des Kohlenstoffs über unbesetzte d-Orbitale verfügen, die mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs wechselwirken können. Die Bereitschaft dazu sinkt allerdings vom Silizium zum Blei hin rapide ab.

SiN > GeN > PbN > CN Bindungsordnung

Verständlicherweise nimmt in umgekehrter Richtung die Basizität des Stickstoffs zu[54].

2c Reaktion von Silyldistannylaminen mit Bortrichlorid

Die Distannylamine 15 - 18 reagieren mit BCl_3 unter milden Bedingungen (ca.-40°C) nach Gl.(24) über die isolierbare Zwischenstufe IV (s. auch Kapitel 4) zu den perchlorierten Diborylaminen 4 und 21 - 23:

$$Cl_nMe_{3-n}Si\text{-}N(SnMe_3)_2 \xrightarrow[-\ Me_3SnCl]{+\ BCl_3} Cl_nMe_{3-n}Si\text{-}N\begin{matrix}SnMe_3\\BCl_2\end{matrix} \xrightarrow[-\ Me_3SnCl]{+\ BCl_3} Cl_nMe_{3-n}Si\text{-}N(BCl_2)_2 \qquad (24)$$

15-18 IV

n	0	1	2	3
Verb.	4	21	22	23

Bei diesen Umsetzungen wird BCl_3 zu der auf -78°C vorgekühlten Lösung von 15 - 18 kondensiert und langsam unter Rühren aufgetaut. Bei ca.-40°C beginnt sich ein farbloser Niederschlag (Me_3SnCl) zu bilden, der damit den Reaktionsbeginn ankündigt. Me_3SnCl ist bei tiefen Temperaturen in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich. Diese Eigenschaft läßt sich auch bei der anschließenden Trennung des Me_3SnCl von den Diborylaminen ausnützen. Durch langsames Abkühlen der Reaktionslösung wird die Bildung großer Me_3SnCl-Kristalle begünstigt, die ein schnelles Abdekantieren der überstehenden Lösung erlauben.

Unsere anfänglichen Bedenken, ob das hochreaktive Diborylamin

von dem in doppelter Molmenge vorhandenen Me_3SnCl beim Auftauen nicht methyliert würde, erwiesen sich als grundlos, sofern man die Reaktionslösung nicht übermäßig lange bei ZT stehen ließ. Trotzdem wurde sicherheitshalber im Oberschuß an BCl_3 gearbeitet, damit dieses als stärkere LEWIS-Säure nach Gl.(25) bevorzugt methyliert wird.

$$Me_3SnCl + BCl_3 \longrightarrow Me_2SnCl_2 + MeBCl_2 \qquad (25)$$

Es ist anzunehmen, daß nicht nur die drei direkten Bindungspartner des Stickstoffs in den Verbindungen vom Typ $N(SnR_3)_{3-n}(BX_2)_3$ ihre Basizität beeinflussen, sondern daß auch deren Substituenten ihren Teil dazu beitragen. Bei den Silyldistannylaminen 15 - 18 erwarten wir, daß mit Zunahme der Anzahl elektronegativer Liganden, die die Silylgruppe trägt, das freie Elektronenpaar des Stickstoffs stärker in die gemeinsame (dp)-π-Bindung einbezogen wird, und daher die Basizität des Stickstoffs abnimmt. Dies bestätigt sich bei der Reaktion nach Gl.(24). Mit zunehmender Cl-Substitution an der Silylgruppe der Ausgangsverbindungen 15 - 18 nimmt die Reaktivität des Distannylamins ab. Bei der Reaktion von 18 mit BCl_3 erhielten wir schließlich nach dem Auftauen ein Gemisch des Diborylamins 23 und des Aminoborans 24 im Verhältnis 1 : 4. Abb.1 zeigt das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung. Erst nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß verschwindet das ^{11}B-NMR-Signal von 24 bei 36.0 ppm

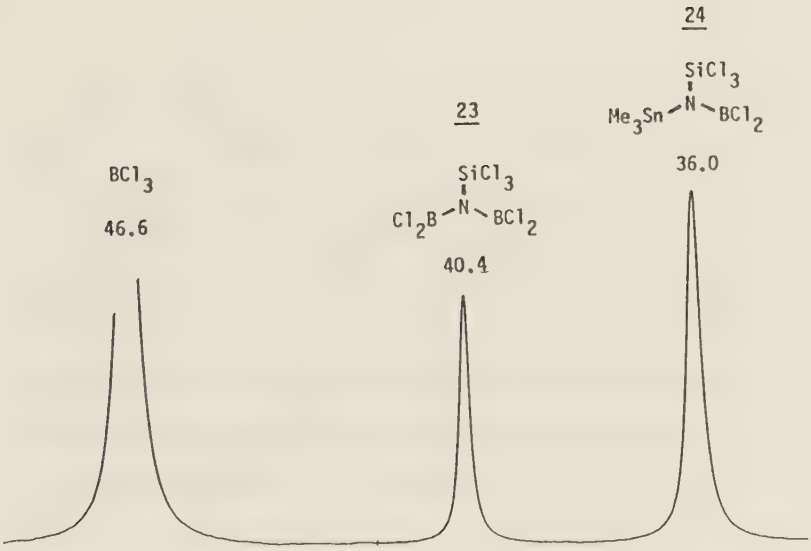


Abb.1: ^{11}B-NMR von 18 und BCl_3 nach dem Auftauen

2d Versuche zur Darstellung von Bis(dibromboryl)trimethylsilylamin

Die Reaktion von BBr_3 und BCl_3 nach Gl.(6) und (7) zeigen das unterschiedliche Reaktionsverhalten dieser Halogenide. Aufgrund seiner Größe und der stärkeren LEWIS-Acidität reagiert BBr_3 vornehmlich mit der Silylgruppe des jeweiligen Reaktionspartners (Peripherie-Reaktion) und dringt nur bei verschärften Reaktionsbedingungen oder bei geringer sterischer Hinderung bis zum nukleophilen Zentrum vor. Wegen seiner großen Reaktionsfreudigkeit greift es sogar das sonst als inert geltende Tetramethylsilan (TMS) nach Gl.(26) an[32].

$$SiMe_4 + BBr_3 \xrightarrow{130^\circ C} Me_3SiBr + MeBBr_2 \qquad (26)$$

Aus diesem Grunde war zu befürchten, daß bei Reaktionen von BBr_3 mit dem Distannylamin 15 nicht nur die Stannazanspaltung stattfindet sondern auch eine Methylierung des Borhalogenids. Diese Befürchtung bestätigte das Experiment. Der NMR-Versuch ergab 26% $MeBBr_2$ und 4% Me_2BBr, die Anteile der gebildeten BN-Verbindungen nicht mitberechnet, die borgebundene Methylgruppen enthalten.

Aus diesem Grund können direkte Umsetzungen von BBr_3 mit Stannylaminen in den meisten Fällen nicht der richtige Weg sein, um gezielt eine neue BN-Bindung durch Stannazanspaltung zu knüpfen.

2e Darstellung von Bis(difluorboryl)trifluorsilylamin

Ausgehend von $Cl_3SiN(BCl_2)_2$ sollte durch Fluorisierung das Perfluordiborylamin $F_3Si\text{-}N(BF_2)_2$ dargestellt werden, da die Fluor-Verbindungen oft von den Chloriden erheblich unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Als Fluorierungsmittel zur Darstellung von $F_3Si\text{-}N(BF_2)_2$ aus 23 diente SbF_3. Man könnte auch trockenes NaF verwenden, es ist jedoch möglich, daß damit nur die sehr reaktiven Cl_2B-Gruppen Chlor gegen Fluor austauschen, nicht jedoch die weniger reaktive Silylgruppe. Die Durchfüh-

rung der Reaktion nach Gl.(27) ist schwierig zu kontrollieren.

$$Cl_3Si\text{-}N(BCl_2)_2 + 7/3\ SbF_3 \longrightarrow \underset{\underline{25}}{F_3Si\text{-}N(BF_2)_2} + 7/3\ SbCl_3 \qquad (27)$$

Arbeitet man ohne Lösungsmittel, so erfolgt die Umsetzung mit explosionsartiger Heftigkeit. Aus diesem Grunde wurde eine SbF_3/CH_2Cl_2-Aufschlämmung eingesetzt. Nach dem Abfritten des Unlöslichen konnte in der Lösung 25 nachgewiesen werden.

2f Nucleophile Substitution an Bis(dichlorboryl)trimethylsilylamin

Durch nucleophile Substitution können die Chloratome von 4 unter milden Bedingungen ausgetauscht werden. Als erstes Beispiel sei die Umsetzung mit dem Bleisalz von Methylthiol nach Gl. (28) in siedendem Benzol genannt.

$$\underset{\underline{4}}{Me_3Si\text{-}N(BCl_2)_2} + 2\ Pb(SMe)_2 \longrightarrow \underset{\underline{26}}{Me_3Si\text{-}N\begin{matrix}\diagup B(SMe)_2\\ \diagdown B(SMe)_2\end{matrix}} + 2\ PbCl_2 \qquad (28)$$

Die schlechte Löslichkeit von $Pb(SMe)_2$ schränkt die Lösungsmittelwahl bei dieser Reaktion auf die aromatischen Kohlen-

wasserstoffe ein.

Die Reaktion von 4 mit $Me_3Si\text{-}NMe_2$ nach Gl.(29) verläuft glatt und liefert das Pseudodiborylamin 27:

$$\underset{4}{Me_3Si\text{-}N(BCl_2)_2} + 4\ Me_3Si\text{-}NMe_2 \longrightarrow \underset{27}{Me_3Si\text{-}N\begin{matrix}\diagup B(NMe_2)_2\\ \diagdown B(NMe_2)_2\end{matrix}} + 4\ Me_3SiCl \qquad (29)$$

Als solche werden Diborylamine mit elektronenreichen Borsubstituenten bezeichnet, die über eine (pp)-π- oder (dp)-π- Bindung mit dem Bor wechselwirken können[39].

Tab.4 Siedepunkte und Ausbeuten der Verbindungen 4, 21-27

Nr.	Verbindung	Ausb.(%)	Sdp.(°C/Torr)
4	$Me_3Si\text{-}N(BCl_2)_2$	95	29/1.5
21	$ClMe_2Si\text{-}N(BCl_2)_2$	88.5	30/1.0
22	$Cl_2MeSi\text{-}N(BCl_2)_2$	91	34/1.5
23	$Cl_3Si\text{-}N(BCl_2)_2$	91.5	28/1.0
25	$F_3Si\text{-}N(BF_2)_2$	-	-
26	$Me_3Si\text{-}N\begin{matrix}\diagup B(SMe)_2\\ \diagdown B(SMe)_2\end{matrix}$	69	$90/10^{-2}$

Tab.4 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	Ausb.(%)	Sdp.(°C/Torr)
27	$Me_3SiN\begin{matrix}\nearrow B(NMe_2)_2\\ \searrow B(NMe_2)_2\end{matrix}$	88	52/1.0

2g ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Untersuchungen

In Tabelle 5 sind die ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Daten der Halogendiborylamine, ihrer Derivate sowie verwandter Verbindungen zusammengetragen.

Tab.5 ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Daten der Diborylamine und verwandter Verbindungen

Nr.	Verbindung	δ-^{1}H SiMe	BMe	NMe	SMe	δ-^{11}B	Lit.
1	$N(SiMe_3)_3$	0.20	-	-	-	-	55
28	$(Me_3Si)_2N\text{-}BF_2$	0.21	-	-	-	17.5	32, 27
2	$(Me_3Si)_2N\text{-}BCl_2$	0.33	-	-	-	36.7	42, 33
29	$(Me_3Si)_2N\text{-}BMeCl$	( )*	-	-	-	45.5	32
30	$(Me_3Si)_2N\text{-}BMe_2$	0.21	0.49	-	-	59.5	31, 32
31	$(Me_3Si)_2N\text{-}BBr_2$	( )*	-	-	-	31.0	32

Tab.5 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	δ-^{1}H SiMe	BMe	NMe	SMe	δ-^{11}B	Lit.
4	$Me_3Si\text{-}N(BCl_2)_2$	0.43	-	-	-	39.2	56
32	$Me_3Si\text{-}N\begin{smallmatrix}BCl_2\\BMeCl\end{smallmatrix}$	0.37	1.03	-	-	34.2 56.2	41
33	$Me_3Si\text{-}N(BMeCl)_2$	0.30	0.86	-	-	50.9	41
34	$Me_3Si\text{-}N(BMe_2)_2$	0.18	0.58	-	-	60.5	57
21	$ClMe_2Si\text{-}N(BCl_2)_2$	0.78	-	-	-	39.3	56
22	$Cl_2MeSi\text{-}N(BCl_2)_2$	1.20	-	-	-	40.0	56
23	$Cl_3Si\text{-}N(BCl_2)_2$	-	-	-	-	40.4	56
35	$(Cl_3Si)_2N\text{-}BCl_2$	-	-	-	-	43.6	58
5	$N(BCl_2)_3$	-	-	-	-	39.8	-
25	$F_3Si\text{-}N(BF_2)_2$	-	-	-	-	18.1	-
36	$N(BF_2)_3$	-	-	-	-		
26	$Me_3Si\text{-}N\begin{smallmatrix}B(SMe)_2\\B(SMe)_2\end{smallmatrix}$	0.24	-	-	2.03	47.5	-
37	$Me_3Si\text{-}N(B\begin{smallmatrix}Me\\SMe\end{smallmatrix})_2$	0.26	0.71	-	2.08	55.6	40, 41

Tab.5 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	δ-^{1}H SiMe	BMe	NMe	SMe	δ-^{11}B	Lit.
27	$Me_3Si-N(B(NMe_2)_2)_2$	0.05	-	2.47	-	28.9	-
38	$Me_3Si-N(B(Me)NMe_2)_2$	0.10	0.35	2.57	-	36.2	40, 41

*Keine Angaben

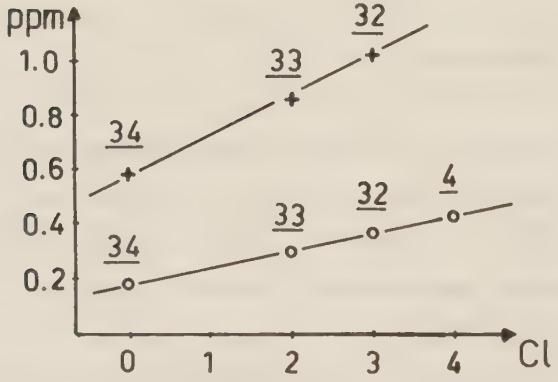
Der Ersatz einer Silyl- durch eine X_2B-Gruppe in 1 führt zu einer Tieffeldverschiebung der Silylprotonen bei X = Cl um 0.13 auf 0.33 ppm. Bei X = F wird die Abschirmung der Silylprotonen kaum beeinflußt; wir führen dies auf die starke (pp)-π-BF-Rückbindung zurück, durch die sich letztlich die Elektronendichte an der Silylgruppe bezogen auf 1 nicht ändert. Für eine starke Rückbindung vom Fluor zum Bor hin spricht auch die ^{11}B-NMR-Verschiebung von 17.5 ppm bei 28 im Vergleich zu 36.7 ppm bei 2. Die Einführung einer zweiten Cl_2B-Gruppe in 2 führt zu 4, deren ^{1}H und ^{11}B-δ-Werte sich im Vergleich zu 2 erwartungsgemäß um 0.10 ppm (^{1}H) bzw. um 2.5 ppm (^{11}B) weiter tieffeld verschieben.

Innerhalb der Diborylamin-Reihe 4,32,33 und 34 bewirkt die sukzessive Substitution der B-Methylgruppen durch Cl-Atome

eine Tieffeldverschiebung sowohl der übrigen B-Me-Protonen (um 0.06 ppm pro Cl-Atom), als auch der Silylprotonen (um 0.15 ppm pro Cl-Atom). Hier macht sich der -I-Effekt des Chlors selbst über fünf Bindungen im σ-Gerüst bemerkbar. (s.Abb.2).

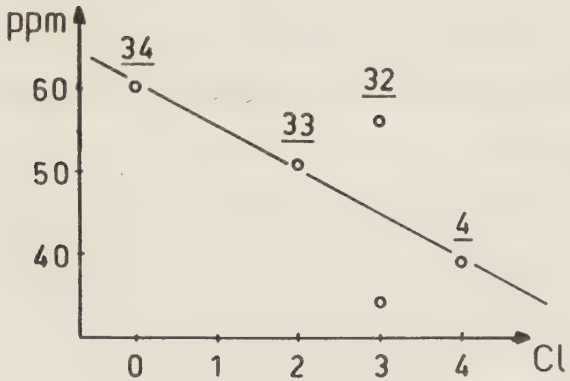
Abb.2 δ-^{1}H-Werte von $Me_3Si\text{-}N(BMe_{2-n}Cl_n)$

o= SiMe, + =BMe



In den ^{11}B-NMR-Spektren führt der Ersatz von Methylgruppen durch Cl-Atome zu einer Hochfeldverschiebung der ^{11}B-NMR-Signale um ca. 5ppm pro Cl-Atom. Dieser Abschirmungsgewinn wird der Elektronendichte-Erhöhung durch π-Rückbindung vom Chlor zum Bor hin zugeschrieben (s. Abb.3).

Abb.3 ^{11}B-Werte von $Me_3Si\text{-}N(BMe_{2-n}Cl_n)_2$



Nur wenig beeinflußt wird hingegen die ^{11}B-NMR-Verschiebung bei einem Ersatz der Silylmethylgruppen in 4 durch Cl-Atome (s. Abb.5), während die Protonenresonanz in großen Schritten nach tieffeld wandert (s. Abb.4).

Abb.4: δ-^{1}H-Werte von $Cl_nMe_{3-n}Si\text{-}N(BCl_2)_2$

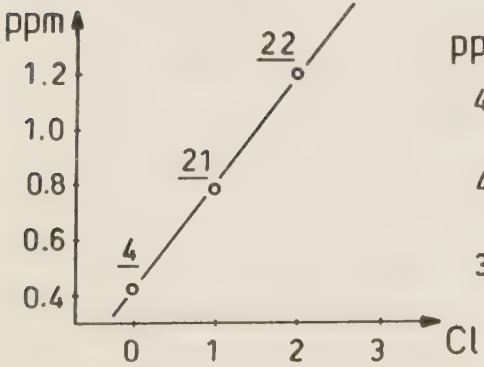
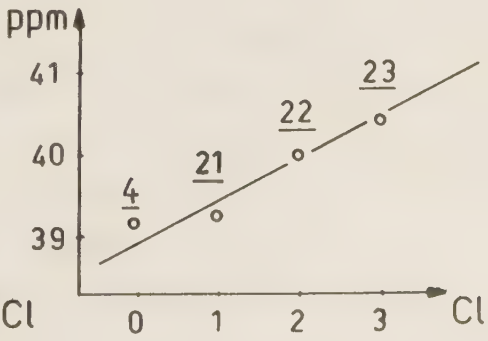


Abb.5: δ-^{11}B-Werte von $Cl_nMe_{3-n}Si\text{-}N(BCl_2)_2$



Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in Fluor- und Chlorverbindungen macht ein Vergleich der Cl-Verbindungen 23 und 5 mit den Fluorverbindungen 25 und 36 deutlich. Die Differenz in der ^{11}B-NMR-Verschiebung beträgt in beiden Fällen mehr als 20 ppm.

Erwähnenswert ist auch Verb. 35, die man sich aus dem Diborylamin 23 durch Substitution einer Cl_2B- durch eine zweite Cl_3Si-Gruppe abgeleitet vorstellen kann und als einfaches Aminoboran eine um mehr als 3 ppm Entschirmung des ^{11}B-Kern aufweist als das Diborylamin 23 und das Triborylamin 5. Das macht deutlich, daß die Cl_3Si-Gruppe als elektronegativer Substituent ein ebenbürtiger Konkurrent des Bors um das freie Elektronenpaar des Stickstoffs auftritt, wie übrigens auch ein Vergleich der zwei letztgenannten Verbindungen selbst zeigt.

In der Verbindung 27 sind die Boratome von je drei und bei der Verbindung 38 von je zwei Stickstoffatomen umgeben. Das bedeutet einen großen "Elektronenüberfluß" und dementsprechend eine sehr gute Abschirmung der Boratome. Ihre δ-^{11}B-Werte verschieben sich im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen 4 und 33 um 10 bzw. 14 ppm hochfeld.

2h Schwingungsspektren

Die Vielzahl der Banden in den IR-Spektren der Verb. 4, 21 - 23, bedingt durch die Größe der Moleküle, erschwert ihre eindeutige Zuordnung. Hinzu kommt, daß es verhältnismäßig wenige einfachere Vergleichsverbindungen gibt. Daher beruht die nachfolgende Diskussion auf Zuordnungen, die nicht als endgültig gesichert anzusehen sind. Wir haben versucht, die wichtigsten Valenzschwingungen aufgrund ihrer Intensität und der beobachteten $^{10}B/^{11}B$-Isotopenaufspaltung zuzuordnen.

Bekanntlich beeinflussen die B- und stärker noch die N-Substituenten die Bindungsordnung der BN-Bindung. So führt z.B. die Substitution der N-Methylgruppen in $Me_2N\text{-}BX_2$ (X = Halogen, vgl. Tab. 6) durch Silylgruppen zur Schwächung der (pp)-π-BN-Bindung, da die Si-Atome mit ihren unbesetzten d-Orbitalen mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs auf Kosten der BN-π-Bindung wechselwirken können. Die Einführung elektronennegativer Liganden in die Silylgruppe erhöht die LEWIS-Acidität der Silylgruppe. Dies hat eine weitere Schwächung der BN-Bindung zur Folge. In Zusammenhang damit steht eine Verschiebung von ν(BN) bei 1293 cm^{-1} bei Verb. 2, nach 1175 cm^{-1} bei Verb. 35. Dies ist im Zusammenhang mit einer Stärkung der Bor-Halogen-Bindung zu sehen, da sich ν_{as}(BX) von 929 cm^{-1} bei Verb. 2 auf 985 cm^{-1} bei Verb. 35 verschiebt. Das Bor muß nun das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mit den Siliziumatomen teilen, und versucht, diesen "Verlust" durch den

Tab. 6 Ausgewählte Valenzschwingungen von B-Halogen-Aminoboranen und -Diborylaminen

Nr.	Verbindung	$\nu_s(NB_2)$	$\nu_{as}(NB_2)$	$\nu_s(BX_2)$	$\nu_{as}(BX_2)$	Lit.
4	$Me_3Si\text{-}N(BCl_2)_2$	1270 s 1255 ss	1340 ss 1308 ss	485 m	928 ss 905 ss	-
21	$ClMe_2Si\text{-}N(BCl_2)_2$	1200 ss 1175 ss	1320 ss 1300 ss	535 ss	940 ss 915 ss	-
22	$Cl_2MeSi\text{-}N(BCl_2)_2$	1163 ss	1305 ss 1275 ss	570 ss	950 ss 923 ss	-
23	$Cl_3Si\text{-}N(BCl_2)_2$	1154 s 1125 ss	1285 s 1250 ss	600 ss	960 ss 942 ss	-
35	$(Cl_3Si)_2N\text{-}BCl_2$		1205 ss 1175 ss	376 w	1010 m 985 m	58, 59
2	$(Me_3Si)_2N\text{-}BCl_2$		1326 m 1293 ss	-	952 m 929 ss	59
39	$Me_2N\text{-}BCl_2$		1527 ss	530	944	5, 60, 61
40	$Me_2N\text{-}BF_2$		1562 ss	1035	1359	60
41	$(Me_3Si)MeN\text{-}BF_2$		1405 ss	923	1338	63, 64
28	$(Me_3Si)_2N\text{-}BF_2$		1380 ss	967	1298	27, 63
42	$Me_2N\text{-}BBr_2$		1517 ss	833	833	5, 60, 65
31	$(Me_3Si)_2N\text{-}BBr_2$		1286 ss	-	747 719	59

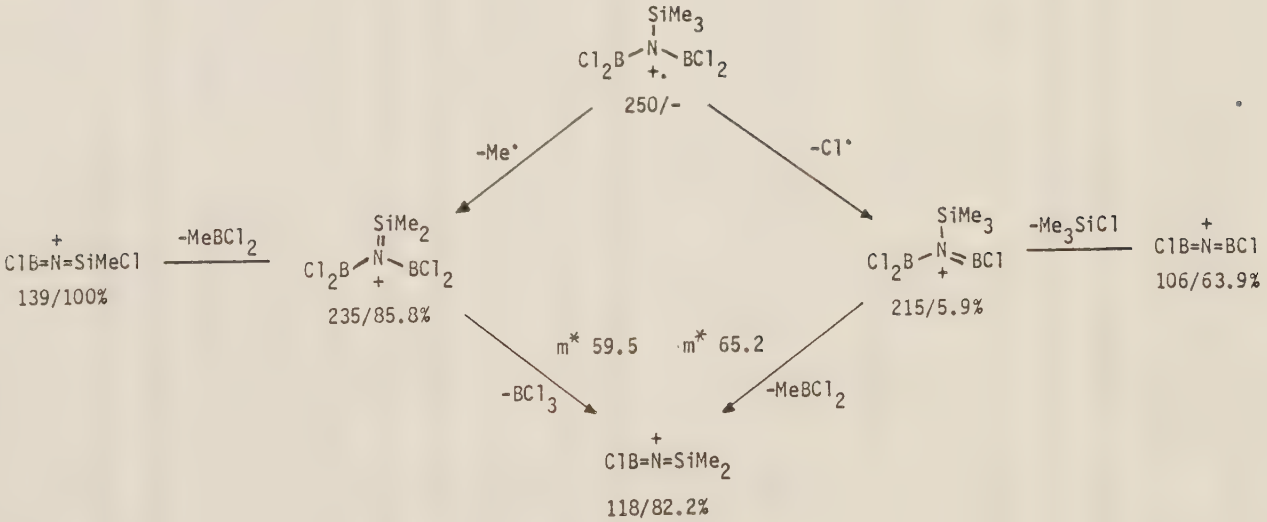
Aufbau einer (pp)-π-Bindung zu den beiden Chloratomen wett zu machen. Analog läßt sich auch bei den Diborylaminen 4, 21 - 23 eine Verschiebung von ν(BN) mit zunehmender Anzahl an Chloratomen in der Silylgruppe, nach niedrigeren Frequenzen mit gleichzeitiger Erhöhung der Frequenz für die Bor-Halogen-Bindung feststellen.

2i Massenspektren

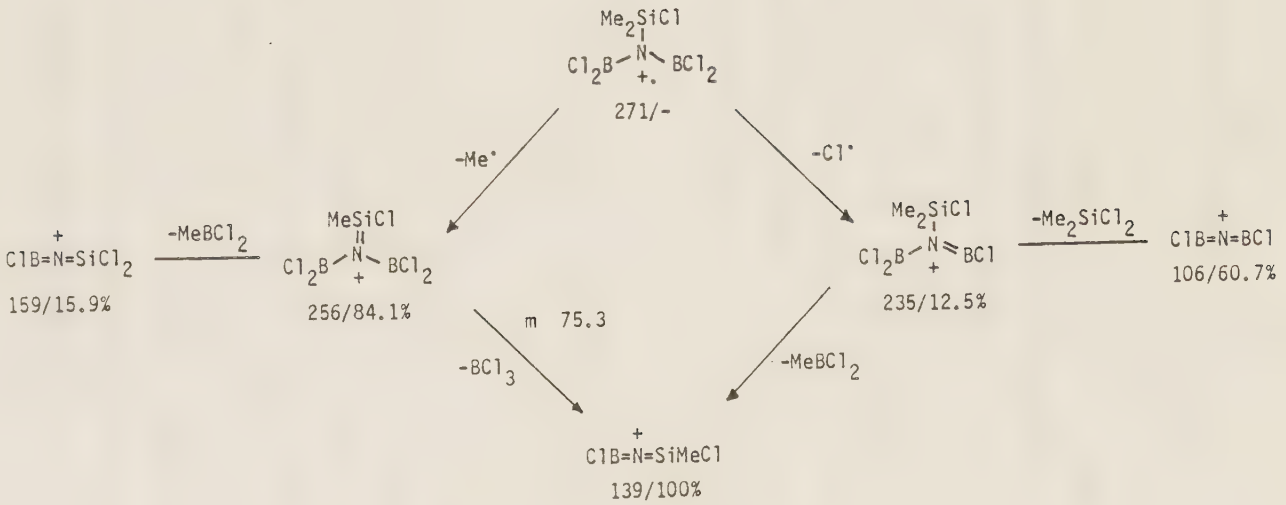
Die Fragmentierungsmuster der Massenspektren von Verb. 4, 21 - 23 sind naturgemäß sehr ähnlich und werden in den Schemata 1 - 4 wiedergegeben.

Mit zunehmender Chlorsubstitution der Silylgruppe wird das Molekülradikalkation zunehmend stabilisiert und erreicht bei Verb. 23 die relative Häufigkeit von 10%. In sämtlichen Ionen übernimmt stets der Stickstoff, als einziges basisches Zentrum, die positive Ladung, indem er sein freies Elektronenpaar mit dem Bor und/ oder dem Silizium teilt. Damit erreichen alle Atome im Kation auf einfache Weise Oktettstruktur. Das Mutterradikalkation stabilisiert sich, indem es entweder ein Methyl- oder ein Chlorradikal abstößt. Anschließend werden nur noch die Neutralteilchen BCl_3, $MeBCl_2$ bzw. das entsprechende Chlorsilan abgespalten. Deshalb ergeben sich sehr einfache und übersichtliche Massenspektren.

Schema I: Abbaumuster von Verb. 4 bei 70 eV

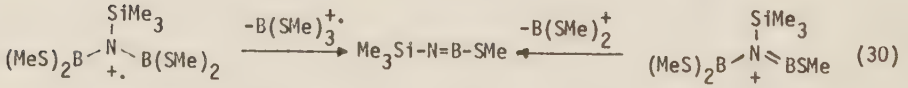


Schema II: Abbaumuster von Verb. 21 bei 70 eV



Für die Häufigkeit eines Kations im Massenspektrum sind nicht allein dessen Struktur und Zusammensetzung wichtig, sondern auch der Fragmentierungsweg und nicht zuletzt die Anzahl der Vorläufer, die für das betreffende Kation in Frage kommen, wie ein Vergleich der Häufigkeiten für die Fragmente der Masse 139 und 159 in den Schemata 2 und 3 zeigt.

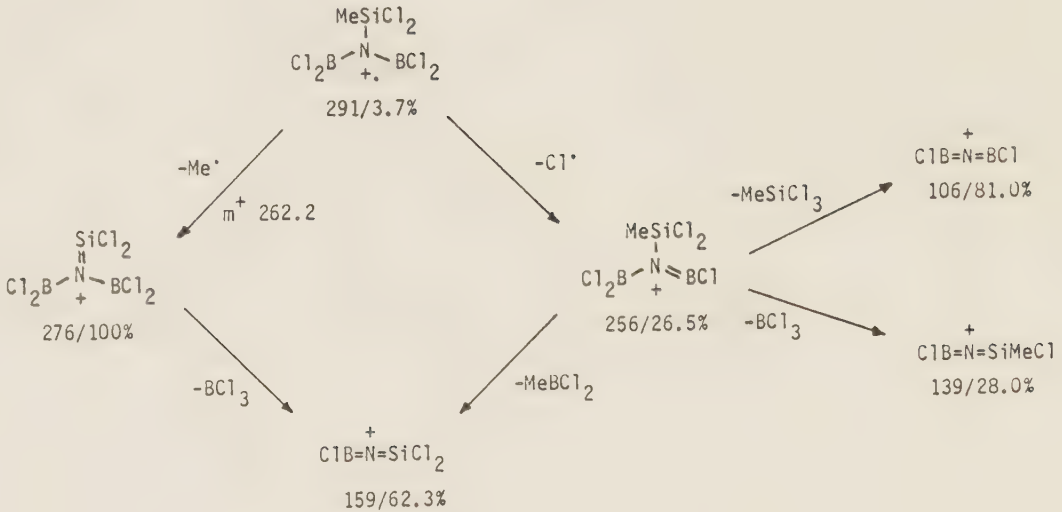
Im Abbauschema 5 wird die Fragmentierung von Verb. 26 bei 70 eV angegeben. Trotz der auffallenden Armut an Fragmenten enthält das Spektrum eine besonders wertvolle Information: Das Molekül zerfällt vollständig entweder direkt unter Abspaltung von $B(SMe)_3^{+\cdot}$ oder über das (M-SMe)-Kation nach Gl. (30) zum Aminoboran:



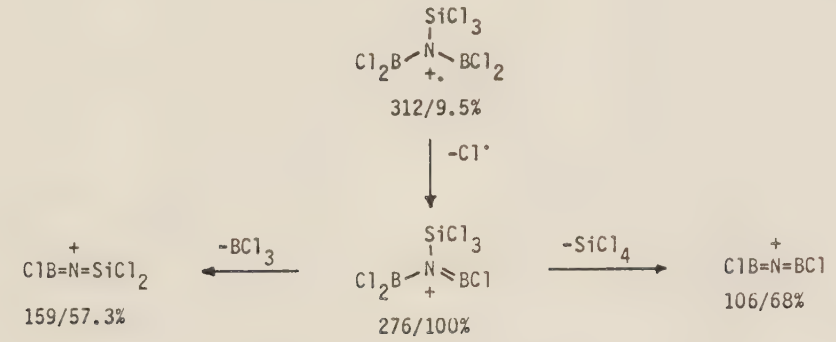
$$(MeS)_2B\!-\!\overset{\overset{SiMe_3}{|}}{\underset{+\cdot}{N}}\!-\!B(SMe)_2 \xrightarrow{-B(SMe)_3^{+\cdot}} Me_3Si\text{-}N{=}B\text{-}SMe \xleftarrow{-B(SMe)_2^{+}} (MeS)_2B\!-\!\overset{\overset{SiMe_3}{|}}{\underset{+}{N}}{=}BSMe \qquad (30)$$

Bemerkenswert ist auch, daß das Teilchen Me_3Si-N=B-SMe die Endstation im Abbau der Verbindung 26 bedeutet. Alle weiteren im Spektrum auffallenden Kationen sind Fragmente von $B(SMe)_3^{+\cdot}$, und das Spektrum würde unterhalb von m/e 250 nicht anders aussehen, wenn wir anstelle von 26 $B(SMe)_3$ eingesetzt hätten. Der Grund für dieses Verhalten ist in der großen thermodynamischen Stabilität von Me_3Si-N=B-SMe zu suchen, und es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, inwieweit sich das Reaktionsgeschehen im Massenspektrometer auf den Makromaßstab übertragen läßt.

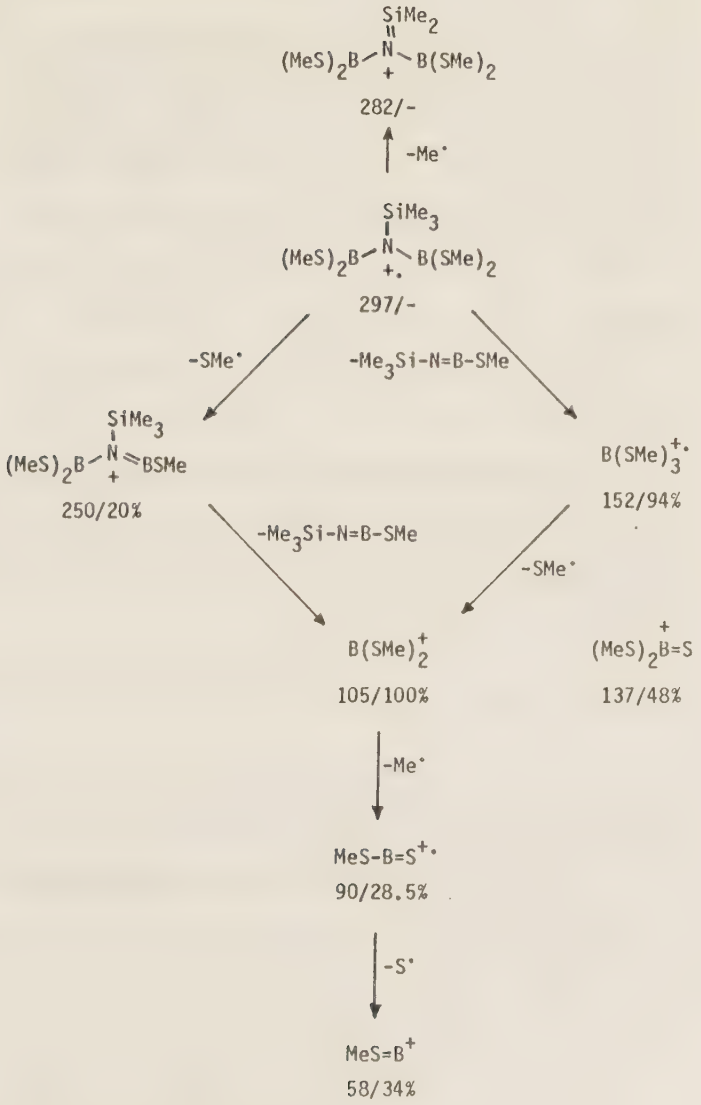
Schema III: Abbaumuster von Verb. 22 bei 70 eV



Schema IV: Abbaumuster von Verb. 23 bei 70 eV



Schema V: Abbaumuster von Verb. 26 bei 70 eV



2j Thermische Stabilität

Die Verb. 4, 21 - 23 besitzen eine bemerkenswert hohe thermische Stabilität. Anders als die peralkylierten Diborylamine wie beispielsweise $HN(BEt_2)_2$, das sich beim Erhitzen auf 120°C innerhalb von 18 Stunden zu 24% zersetzt und mit Borhalogeniden bereits bei 0°C nach Gl.(31) zum Borazin und Et_2BX (X = Halogen) reagiert[39], sind die Chlordiborylamine 21 - 24 sowohl bei der Thermolyse stabil als auch inert gegen BCl_3.

$$HN(BEt_2)_2 + BX_3 \longrightarrow 2\ Et_2BX + 1/3\ (HN{=}BX)_3 \qquad (31)$$

X = F, Cl, Br

In reinem Zustand zersetzen sich die Verbindungen selbst bei 100°C noch nicht. Versuche im Bombenrohr zeigen, daß 23 nach mehrwöchigem Erhitzen auf 140°C nur eine 20-prozentige Zersetzung nach Gl.(32) erreicht:

$$n\ Cl_3Si\text{-}N(BCl_2)_2 \longrightarrow (Cl_3Si\text{-}N{=}B\text{-}Cl)_n + n\ BCl_3 \qquad (32)$$

24

Wir werten diesen Befund als Indiz dafür, daß die Zersetzung der B-methylierten Diborylamine über eine intermolekulare BN-Koordination eingeleitet wird. Bei den Chlordiborylaminen unterbleibt dieser Schritt wegen der geringen Basizität des Stickstoffs[56].

3 Stannylaminoborane

3a Einleitung

Die im Kapitel 1 beschriebene Methode der Silazanspaltung nach Gl.(33) leistet gute Dienste bei der Darstellung silylierter Aminoborane[20,25,43,66]:

(33)

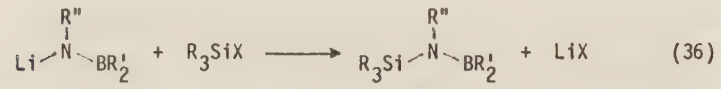
Mit zunehmender Sperrigkeit der Substituenten sind höhere Temperaturen erforderlich; dabei entstehen Borazine, die die Ausbeute am borylierten Silylamin herabsetzen. Im Falle von R" = H kann es auch zu der von WELLS und COLLINS[24,67,90] beschriebenen Kondensation unter HX-Abspaltung nach Gl.(34) kommen, deren Anteil ebenfalls mit der Temperatur steigt[57]:

$$(R_3Si)_2N\text{-}H \;+\; R'_2BX \longrightarrow (R_3Si)_2N\text{-}BR_2 \;+\; HX \qquad (34)$$

Eine gute Ergänzung der Si-N-Spaltungsreaktion bei etwas mehr Aufwand stellt die Umsetzung von Lithiumsilylamiden mit den Halogenboranen nach Gl.(35) dar:

(35)

Seltener kommt auch die erstmals von LUCAS[69] beschriebene Umsetzung von N-Lithioaminoboranen mit dem entsprechenden Halogensilan nach Gl.(36) zur Anwendung[50,69-71]:



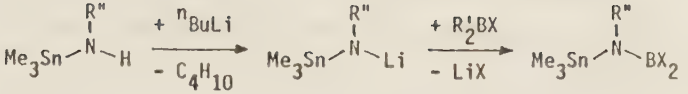
$$Li\text{–}N(R'')\text{–}BR'_2 + R_3SiX \longrightarrow R_3Si\text{–}N(R'')\text{–}BR'_2 + LiX \qquad (36)$$

Die vorstehend beschriebenen Reaktionen lassen sich nicht ohne weiters auf die Darstellung von Stannylaminoboranen übertragen. Die der Gl.(33) entsprechende Reaktion eines Stannylamins und Borhalogenids verläuft, bedingt durch die höhere Basizität des Stickstoffs, unter milderen Bedingungen, bleibt aber oft nicht auf der Stufe des Aminoborans stehen:

$$Me_3Sn\text{–}N(R'')\text{–}SnMe_3 + R_2BX \longrightarrow R_3Sn\text{–}N(R'')\text{–}BR_2 + R_3SnX \qquad (37)$$

Die Mehrzahl der bekannten Stannylaminoborane werden nach dieser Methode dargestellt[51,52]. Sie ermöglicht die Isolierung von thermisch wenig stabilen Verbindungen in guten Ausbeuten.

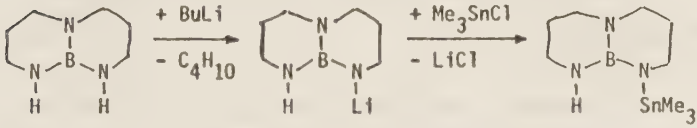
Versuche, Stannylamine zu metallieren, um anschließend die metallierten Stannylamide mit Borhalogeniden umzusetzen, waren erfolglos[72]:



(38)

Es gibt Anzeichen dafür, daß die Sn-N-Bindung bereits bei der Metallierung des Stannylamins gespalten wird[72].

Auch der Versuch, die Reaktion nach Gl.(39) für die Darstellung von Stannylaminoboranen zu nutzen, führte zu keinem befriedigendem Ergebnis. Sie funktioniert nicht bei jedem Ausgangssystem, und liefert nur mäßige Ausbeuten. Immerhin kann mit dieser Methode bequem eine Stannylgruppe in BN-Heterocyclen eingeführt werden, wie am Beispiel des Triazaboradekalins gezeigt wurde[71]:



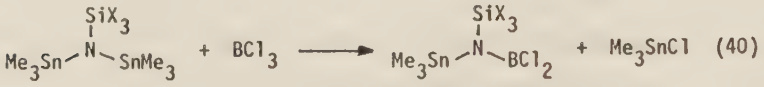
(39)

3b Silylstannylaminoborane

Nicht nur die NMR-Verschiebungen und die daraus abzuleitenden Bindungsverhältnisse der Silyl- und Stannylamine sind von Interesse, sondern auch die praktischen Einsatzmöglichkeiten dieser Verbindungen, stellen sie doch wichtige Zwi-

schenstufen für die Synthese von neuen Heterocyclen dar, die, wie wir im Kapitel 5 sehen werden, nicht immer Borazine liefern.

Setzt man die Verbindungen 15 und 18 mit BCl_3 im Molverhältnis 1 : 1 nach Gl.(40) um, so erhält man die Borylsilylstannylamine 43 und 24 :



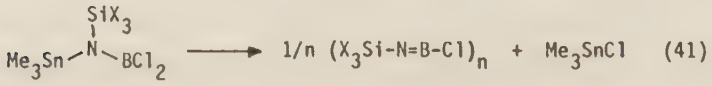
(40)

	X	Me	Cl
Verb.		15	18

	X	Me	Cl
Verb.		43	24

Es ist anzunehmen, daß sich auch 22 und 23 mit einer gemischt substituierten Silylgruppe in gleicher Weise mit BCl_3 umsetzen.

Die Handhabung der Verbindungen 24 und 43 ist schwierig, da sie thermisch wenig stabil sind und bereits ab Zimmertemperatur langsam zum Borazin 44 bzw. zum Tetraazatetraboracocin 45 nach Gl.(41) unter Me_3SnCl-Abspaltung kondensieren:

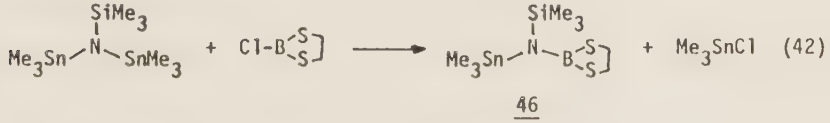


(41)

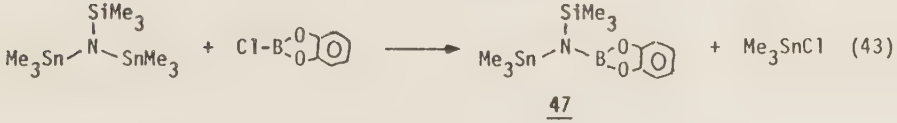
	X	Me	Cl
n		3	4
Verb.		44	45

43 fällt als wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit an und läßt sich bei zügigem Destillieren mit geringen Verlusten analyserein isolieren. Bei 24 hatten wir weniger Glück. Aufgrund ihrer hohen Löslichkeit sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln hatten Umkristallisationsversuche keinen Erfolg. Beim Versuch, sie bei 60°C im Hochvakuum zu sublimieren, spaltet sie Me_3SnCl ab und geht nach Gl.(41) in das Borazin über.

Auch mit anderen, weniger starken LEWIS-Säuren läßt sich die SnN-Bindung von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin spalten, wie am Beispiel von 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan in Gl. (42) und mit 2-Chlor-benzo-1,3,2-dioxaborolan in Gl.(43) gezeigt werden konnte:



(42)



(43)

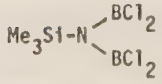
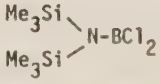
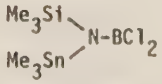
Man erhält die Verb. 46 und 47 als farblose ölige Flüssigkeiten. Sie besitzen den für zinnorganische Verbindungen typischen Geruch, der jedoch bei 46 vom "H_2S-Gestank" überlagert ist.

Dadurch, daß die Boratome in Ringen eingebaut sind, werden Kondensationsreaktionen unterbunden. Dadurch wird die ther-

mische Stabilität wesentlich erhöht, d.h. die Verbindungen lassen sich unzersetzt destillieren und überstehen kurzzeitiges Erhitzen auf 120°C schadlos.

3c NMR-spektroskopische Untersuchungen

In Tab. 7 und 8 werden die δ^{1}H- und δ^{11}B-Werte der schon bekannten und der hier beschriebenen Verbindungen angegeben. Im Vergleich mit den entsprechenden Siliziumverbindungen[51,57] verschieben sich die δ^{11}B-Werte durchschnittlich um 3 ppm bei den Aminoboranen, und um 2 ppm bei den Diborylaminen zu höherem Feld. Anders als das Silizium neigt das Zinn kaum zur Ausbildung von (dp)-π-Bindungen und erlaubt dadurch dem Bor, das freie Elektronenpaar des Stickstoffs noch stärker an sich zu binden. Die bessere elektronische Abschirmung, die daraus resultiert, führt zu den genannten Abschirmungsgewinnen. Auch die Protonen der am Bor gebundenen Methylgruppen werden bei den Stannylaminoboranen besser abgeschirmt. Ihre δ^{1}H-Werte verschieben sich um ca. 0.20 bei den Aminoboranen und um ca. 0.10 ppm bei den Diborylaminen hochfeld. Das gleiche Verhalten zeigen auch die gemischten Silylstannylaminoborane 43 und 24, wenn man sie mit den Disilylaminen 2 und 35 vergleicht.

4	2	0.32 43
		
0.43 39.2	0.33 36.7	0.57 32.7

Tab.7 ^{1}H- und ^{11}B-Werte von bereits bekannten Stannylaminoboranen

Nr.	Verbindung	^{1}H E-Me	B-Me	N-Me	H-Ring	Me-Ring	^{11}B	Lit.
48	$(Me_3Sn)_2N\text{-}BMe_2$	0.26	0.30	-	-	-	53.4	51
49	$Me_3Sn\text{-}N(BMe_2)_2$	0.33	0.46	-	-	-	58.4	51
50	$(Me_3Sn)_2N\text{-}B$	0.23	-	-	0.95 m	1.75 m	59.2	51, 52
51	$Me_3Sn\text{-}N(B$ $)_2$	0.33	-	-	0.99 m	1.77 m	64.0	51, 52
52	$Me_3Sn\text{-}NMe\text{-}BPh_2$	0.16	-	3.13	7.55 m	-	45.2	71
53	$ClMe_2Sn\text{-}NMe\text{-}BPh_2$	0.42	-	3.20	7.70 m	-	45.3	71
54	$(Me_3Sn)_2N\text{-}B(Ph)(NMe_2)$	- 0.15	-	2.47	7.10 m	-		72, 73
55	$(Me_3Sn)_2N\text{-}B(NMe_2)_2$	0.08	-	2.50	-	-		72, 73

Tab.8 NMR-Daten der Silylstannylaminoborane

Nr.	Verbindung	^1H Si-Me	^1H Sn-Me	^1H H-Ring	^{11}B	^{13}C Si-Me	^{13}C Sn-Me	^{13}C C-Ring
43	$Me_3Si-N(SnMe_3)(BCl_2)$	0.32	0.57 (57/55)[a]	-	32.7 (113)[b]	4.15	0.49 (395/377)[c]	-
24	$Cl_3Si-N(SnMe_3)(BCl_2)$	-	0.60	-	35.9	-	( )	-
46	$Me_3Si-N(SnMe_3)(B(S)_2)$	0.24	0.49 (57/54.5)	3.08	50.2 (113)	4.01	- 0.32 (385/368)	36.87
47	$Me_3Si-N(SnMe_3)(B(O)_2C_6H_4)$	0.42	0.62 (58/55.5)	6.96-7.21	26.3 (240)	2.98	- 2.83 (393/376)	149.01 121.15 110.87

a $J(^1H,^{119}Sn/^1H,^{117}Sn)$

b Halbhöhenbreite in Hz

c $J(^{13}C,^{119}Sn/^{13}C,^{117}Sn)$

Ersetzt man in 4 eine Cl_2B- durch die Me_3Si-Gruppe (2), so verschiebt sich das ^{11}B-Signal nur um 2.5 ppm und das ^1H-Signal um 0.10 ppm hochfeld, während der Ersatz der Silyl- durch die Stannylgruppe in Verbindung 2 bei gleichbleibender Protonenresonanz der Silylgruppe das ^{11}B-NMR-Signal des Bors um +4ppm nach 32.7 ppm wandern läßt. Das zeigt, daß ein guter Teil der Ladungsdichte aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs in die (dp)-π-SiN-Bindung fließt.

35	23	24	
Cl_3Si, Cl_3Si, N-BCl_2	Cl_3Si-N, BCl_2, BCl_2	Cl_3Si, Me_3Sn, N-BCl_2	
43.6	40.4	0.60	35.9

Mit elektronenziehenden Liganden am Silizium kann die SiN-π-Bindung an Stärke sogar die BN-π-Bindung übertreffen[58]. Nur so ist das $\delta^{11}B$-Signal des Aminoborans 35 bei 43.6 ppm zu interpretieren, das um 3.2 ppm zur Tieffeldseite des Signals des Diborylamins 23 (40.4 ppm) liegt. Anderers betrachtet ist die Entschirmung des B-Atoms in 24 bei Ersatz der Stannylgruppe durch eine zweite Cl_3Si-Gruppe größer als durch Einführung einer zweiten Cl_2B-Gruppe.

3d Schwingungsspektren

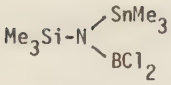
In der Tabelle 9 werden die IR-Daten der Verb. 43,46 und 47 angegeben. Der durch die Größe und die geringe Symmetrie bedingte Linienreichtum der Spektren, aber vor allem das Feh-

len geeigneter Vergleichsverbindungen erschweren, abgesehen von ν(BN) und ν(CH) die eindeutige Zuordnung der Banden. Daher beschränken wir uns auf die Aufgabe der Bandenlage. Lediglich bei 43 können wir mit einiger Sicherheit die Banden bei 542 und 528 cm^{-1} der symmetrischen und die bei 912 und 888 cm^{-1} der antisymmetrischen BX_2-Valenzschwingung zuordnen.

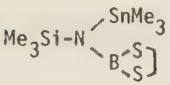
Nr.	Verbindung	ν(BN)	$\nu_s(BX_2)$	$\nu_{as}(BX_2)$
2	$Me_3Si-N(SiMe_3)-BCl_2$	1326 m 1293 ss	-	952 m 929 ss
43	$Me_3Sn-N(SiMe_3)-BCl_2$	1365 s b 1333 ss b	542 m-s 528 w-m	912 s 888 ss

Durch Substitution einer Silyl- durch die Stannylgruppe wird die Bande der BN-Schwingung um 40 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen und die Banden der BCl_2-Schwingungen um den gleichen Betrag nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Verschiebungen deuten auf eine Stärkung der BN-Bindung und die Schwächung der BCl-Bindung hin und stehen in Einklang zu den Ausführungen in Kap. 2.

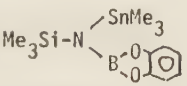
Tab.9 IR-Daten der Stannylaminoborane



2980	m
2958	m
2918	w-m
2900	w-m
2455	sh
2410	sh
1365	s b
1333	ss b
1262	sh
2252	s
1203	w
1192	w
1165	sh
1157	w-m
1140	sh
1078	w
1068	w
912	sh
888	ss
847	ss b
780	s
762	m-s
725	w
688	w b
635	w
612	w
572	vw
542	m-s
528	w-m
520	w
512	w
467	vw b
400	vw
367	w
327	w-m b



2975	sh
2955	m
2920	m
2900	sh
2827	vw
1425	w
1400	vw
1312	sh
1300	sh
1285	ss
1265	ss
1247	ss
1198	w
1188	w
1158	w
1107	vw
1007	vw
984	vw
948	vw
915	m-s
897	ss
858	s
840	s
780	m-s
758	m-s
720	vw
682	sh
676	w
630	vw
607	w
534	m
526	m
508	w
410	w



3062	w
3000	sh
2980	sh
2955	m
2918	w-m
2900	w-m
1623	w-m
1612	w
1608	w
1485	m-s
1480	m-s
1455	s
1413	ss b
1348	s
1332	m-s
1314	w-m
1276	w
1260	w-m
1248	s
1235	ss
1224	s
1210	sh
1199	w
1189	w
1164	vw
1146	w
1123	w-m
1114	m-s
1076	sh
1068	w-m
1003	w-m
953	w-m
945	sh
909	w
880	m-s
870	m
845	sh
837	s
807	m-s
763	m-s b
735	s
682	w
665	w-m
661	w-m
625	w
608	vw
544	w-m
530	m
510	w
481	w
423	w
348	w
325	vw
296	vw

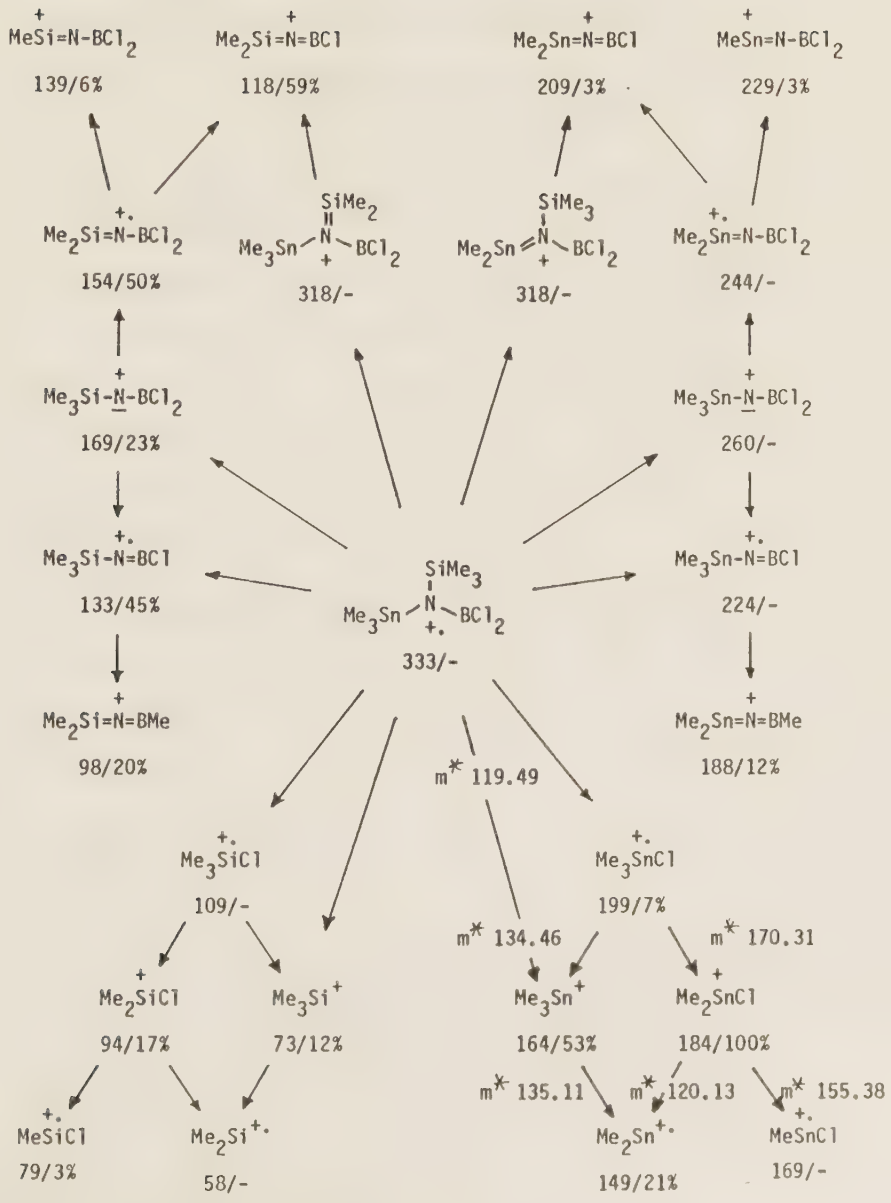
3e Das Massenspektrum von Trimethylsilyl(trimethylstannyl)aminodichlorboran

Stellvertretend für die Gruppe der hier vorgestellten Silylstannylaminoborane haben wir die Verb. 43 massenspektroskopisch untersucht. Ihre Fragmentierung bei 70 eV wird in Schema 6 angegeben. Auffallend groß ist die Anzahl der im Massenspektrometer auftretenden Fragmente.

Beim Zerfall ist das Molekül bestrebt, Bindungen mit hohem Doppelbindungscharakter beizubehalten und nach Möglichkeit in "echte" Doppelbindungen zu verwandeln. Das hat zur Folge, daß die BN-Bindung bei allen Fragmentierungsreaktionen erhalten bleibt. Aus dem gleichen Grund sind Fragmente mit einer SiN-Bindung im Durchschnitt zehnmal häufiger anzutreffen als solche mit einer SnN-Bindung.

Erwähnenswert ist auch, daß bei jedem Zerfall beide Bruchstükke mit annähernd gleich großer Häufigkeit die positive Ladung übernehmen können und nicht nur das Fragment mit Stickstoff als Zentralatom.

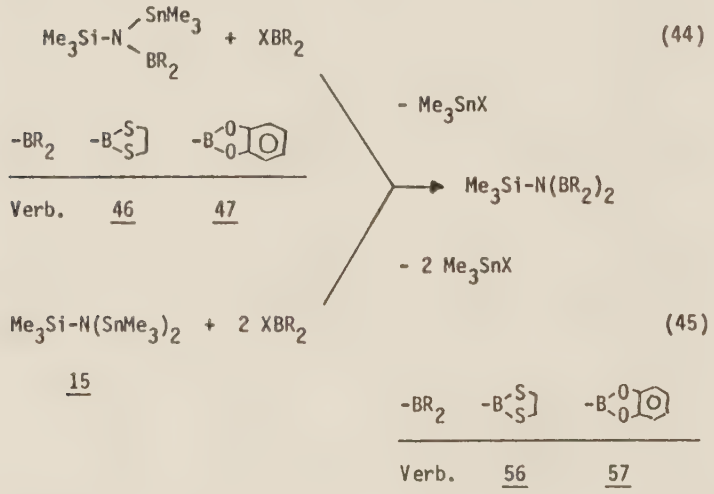
Schema VI: Abbaumuster von Verb. 43 bei 70 eV



4 Reaktion von Silyldistannylaminen mit Halogenborolanen (Molverh. 1 : 2)

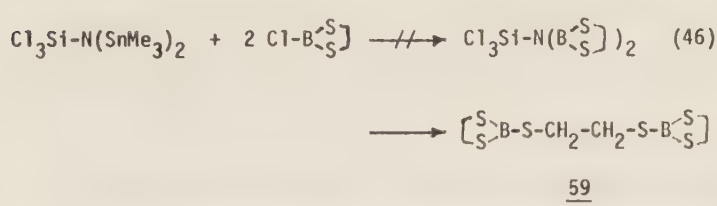
4a Symmetrisch substituierte Diborylamine

Durch Umsetzung der im letzten Kapitel beschriebenen Silylstannylaminoborane mit einem weiteren Mol Borhalogenid oder durch direkte Umsetzung der Distannylamine mit zwei Borhalogeniden erhält man nach Gl.(44) bzw. (45) die symmetrisch substituierten Diborylamine 56 und 57:



Die zur Spaltung der zweiten SnN-Bindung erforderliche höhere Temperatur und/ oder längere Reaktionsdauer deutet auf eine deutliche Basizitätsabnahme des Stickstoffs hin[52]. Erwähnenswert ist bei der Umsetzung von 15 mit dem Dithiachlor-

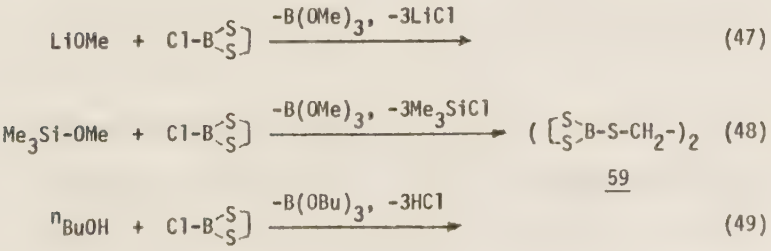
borolan 58 die Trägheit der Reaktion. Sie ist erst nach einwöchigem Rühren bei Raumtemperatur beendet. Erhöhung der Reaktionstemperatur begünstigt die Bildung von Nebenprodukten. Der Versuch, auch das Trichlorsilyldistannylamin 18 mit Dithiachlorborolan nach Gl.(46) umzusetzen, scheiterte:



(46)

59

Beim Auftauen färbt sich die Lösung violett und bei der weiteren Aufarbeitung lassen sich daraus gelbe Kristalle isolieren, die aufgrund der Spektren als das thioglykolverbrückte Produkt 59 identifiziert werden konnten. Die von S. G. SHORE et al.[82] beschriebene Verbindung 59 bildet sich ebenfalls als unerwünschtes Hauptprodukt bei der Umsetzung von Lithiummethanolat[83], Tetramethylsiloxan[83] und n-Butanol[84] mit Chlordithiaborolan nach Gl.(47) - (49):



(47)

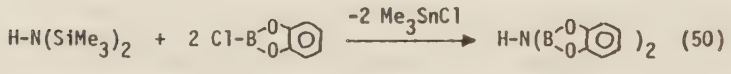
(48)

59

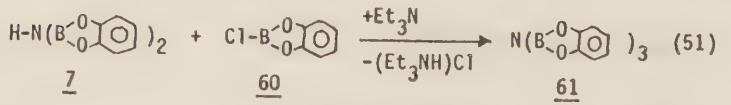
(49)

Es wird angenommen, daß die primär gebildeten Alkoxydithiaborolane instabil sind und in Borsäureester und 59 symmetrisieren[83].

Noch weniger reaktiv als das Dithiachlorborolan 58 ist das Benzdioxachlorborolan 60 bei der Umsetzung mit 15. Nach zehnstündigem Erhitzen in siedendem Toluol ist die Reaktion abgeschlossen und das farblose Festprodukt läßt sich mit 80 proz. Ausbeute gewinnen. Schon 1964 berichteten M.F.LAPPERT und G. SRIVASTAVA[46] über die Reaktion von 60 mit Hexamethyldisilazan nach Gl.(50):



Die Verbindung 7 ist thermisch sehr stabil und läßt sich bei 200 °C/2 Torr unzersetzt sublimieren. Mit weiterem Borolan reagiert 7 in Gegenwart von Triäthylamin nach Gl.(51) zum Triborylamin 61, das sich gleichfalls durch Sublimation bei 260 °C/0.1 Torr unzersetzt reinigen läßt[46]:



Ebenfalls bekannt ist die Reaktion von Dioxachlorborolan mit Tris(trimethylsilyl)amin[30]. Dabei bildet sich schon bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion das Aminoboran 62 nach Gl.(52):

$$(Me_3Si)_3N + Cl\text{-}B\langle^{O}_{O}\rangle \longrightarrow \underset{\underline{62}}{(Me_3Si)_2N\text{-}B\langle^{O}_{O}\rangle} + Me_3SiCl \quad (52)$$

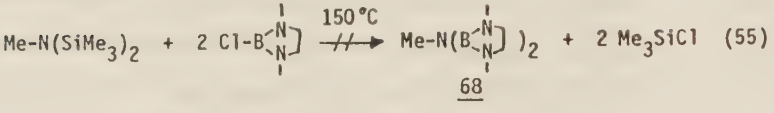
Zur vollständigen Spaltung der zweiten SiN-Bindung muß die lösungsmittelfreie Reaktionsmischung wiederholt auf 130 - 140°C erhitzt und das sich bildende Trimethylchlorsilan aus dem Reaktionsgleichgewicht nach (53) abgezogen werden, um die Bildung des Diborylamins 63 zu begünstigen[30]:

$$(Me_3Si)_2N\text{-}B\langle^{O}_{O}\rangle + Cl\text{-}B\langle^{O}_{O}\rangle \underset{}{\overset{-Me_3SiCl}{\rightleftharpoons}} \underset{\underline{63}}{Me_3Si\text{-}N(B\langle^{O}_{O}\rangle)_2} \quad (53)$$

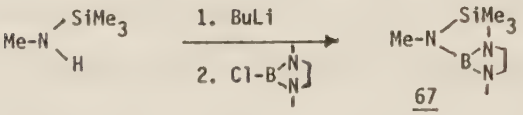
Noch weniger reaktiv als das Dithia- bzw. Benzdioxachlorborolan (58 und 60) gegenüber Nucleophilen ist das N,N'-Dimethyldiazachlorborolan 64. In dieser Verbindung besitzt das Bor eine vergleichsweise große Elektronendichte (π-Rückbindung von beiden Stickstoffatomen) und entsprechend schwach ist auch seine LEWIS-Säurestärke. So greift es die SiN-Bindung von Hexamethyldisilazan erst oberhalb von 100°C an, liefert aber dann auch bei der 1 : 1-Umsetzung hauptsächlich das Diborylamin 66 nach Gl.(54) und nur zu 20% das Aminoboran 65[57]:

$$HN(SiMe_3)_2 + \underset{\underline{64}}{Cl\text{-}B\langle^{N}_{N}\rangle} \xrightarrow{-Me_3SiCl} \underset{\underline{65}\ 20\%}{Me_3Si\text{-}\overset{H}{N}\text{-}B\langle^{N}_{N}\rangle} + \underset{\underline{66}\ 60\%}{HN(B\langle^{N}_{N}\rangle)_2} \quad (54)$$

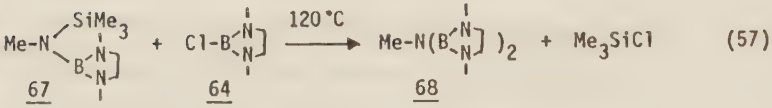
Dagegen attackiert 64 selbst bei 150°C die SiN-Bindung von Heptamethyldisilazan nach Gl.(55) nicht, reagiert aber mit dem einmal gebildeten Aminoboran 67 (zugänglich über das Lithiumsalz nach Gl.(56)) zum Diborylamin 68 nach Gl.(57) weiter:



(55)



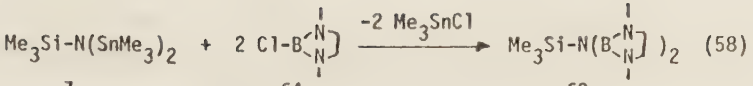
(56)



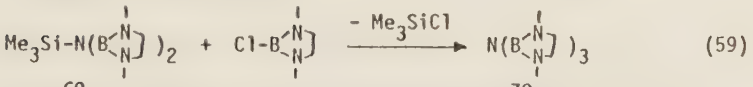
(57)

Dieses unterschiedliche Verhalten gegenüber Hexa- und Heptamethyldisilazan, das nur mit der sterischen Hinderung der N-Methylgruppe in Zusammenhang gebracht werden kann, wird als weiterer Hinweis auf den Additions- Eliminierungsmechanismus dieses Reaktionstyps gewertet[57,85].

Auch gegenüber dem Silyldistannylamin 15 verhält sich 64 sehr reaktionsträge. Nachdem wir in siedendem Benzol keine Reaktion feststellen konnten, haben wir 15 mit überschüssigem Borolan und ohne Lösungsmittel auf 120°C erhitzt. Dabei bildet sich nicht nur das Diborylamin 69 nach Gl.(58), sondern in beträchtlicher Menge auch das Triborylamin 70 nach Gl.(59):



(58)

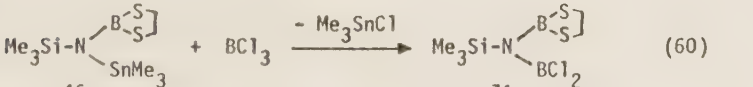


(59)

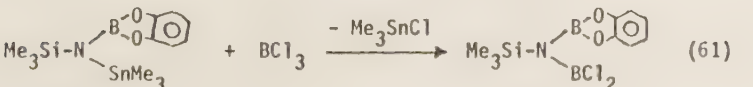
Dieses unerwartete Ergebnis führen wir einerseits auf die geringe Beeinflussung der Basizität des zentralen Stickstoffatoms durch die Borolangruppen zurück, andererseits auf den Anisotropieeffekt der nahezu planaren Diazaborolanringe[86]. Das Ergebnis entspricht dem der Reaktionen (55) und (57). Leider ließ sich das Gemisch von Di- und Triborylamin destillativ nicht trennen.

4b Unsymmetrisch substituierte Diborylamine

Durch 1 : 1-Umsetzung der in Kapitel 3 beschriebenen Verbindungen 46 und 47 mit Bortrichlorid lassen sich nach Gl. (60) und (61) die unsymmetrisch substituierten Diborylamine 71 und 72 darstellen:



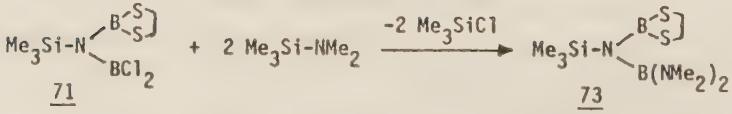
(60)



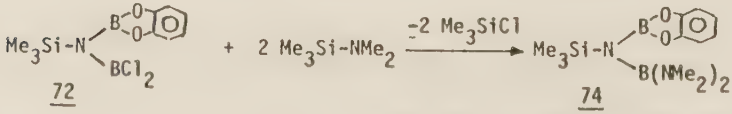
(61)

Die Reaktionen (60) und (61) können direkt im Anschluß an die Reaktionen (42) und (43) aus Kapitel 3 durchgeführt werden. Damit wird es möglich, im Eintopfverfahren direkt unsymmetrisch substituierte Diborylamine herzustellen. Hierzu wird die Reaktionslösung aus dem ersten Reaktionsschritt erneut auf -78°C abgekühlt und mit der stöchiometrischen Menge BCl_3 versetzt. Das vorhandene Me_3SnCl stört dabei nicht, denn es methyliert das Borchlorid erst oberhalb von Zimmertemperatur. Von Vorteil ist auch der große Flüchtigkeitsunterschied zwischen Me_3SnCl und den Produkten. So wird das Me_3SnCl zusammen mit dem Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen und muß nicht in der Kälte aus Pentan ausgefällt werden.

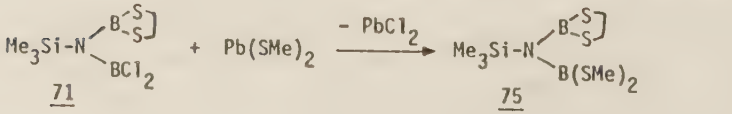
Die Chloratome von 71 und 72 lassen sich ihrerseits in einer nucleophilen Substitution durch andere Substituenten ersetzen, wie am Beispiel von $Me_3Si\text{-}NMe_2$ und $Pb(SMe)_2$ nach den Gl.(62) - (65) gezeigt wird:



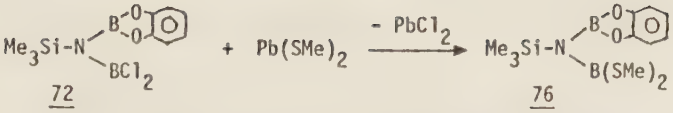
(62)



(63)



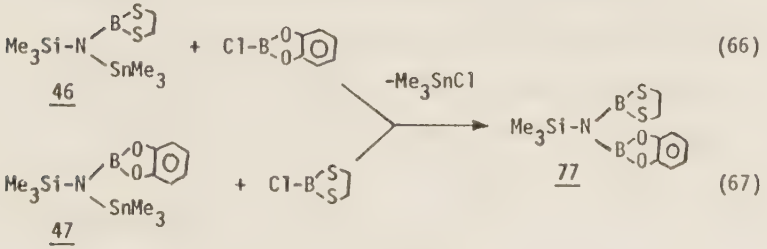
(64)



72 + $Pb(SMe)_2$ $\xrightarrow{-\ PbCl_2}$ 76 (65)

Das Bleichlorid wird von der Toluollösung abfiltriert, während das Me_3SiCl im Vakuum leicht verjagt werden kann.

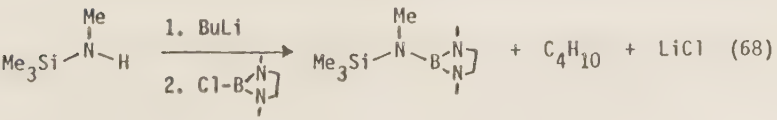
Anstelle von Bortrichlorid lassen sich auch substituierte Borhalogenide und insbesondere Borolane zur SnN-Spaltung einsetzen. So erhält man die Verbindung 77 sowohl aus 46 als auch aus 47 mit dem entsprechenden Borolan nach Gl.(66) und (67):



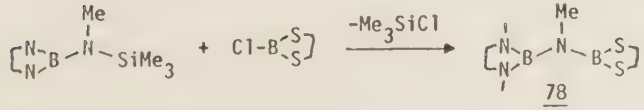
46 + Cl-B(borolan) (66)

47 + Cl-B(borolan) $\xrightarrow{-Me_3SnCl}$ 77 (67)

Bisher ist ein einziges Diborylamin dieses Typs bekannt geworden[57]. Dieses entsteht aus dem Aminoboran, das nach Gl.(68) gebildet wird, durch Silazanspaltung nach Gl.(69):



$Me_3Si-N(Me)-H$ $\xrightarrow[2.\ Cl-B(NMe)_2]{1.\ BuLi}$ $Me_3Si-N(Me)-B(NMe)_2$ + C_4H_{10} + LiCl (68)



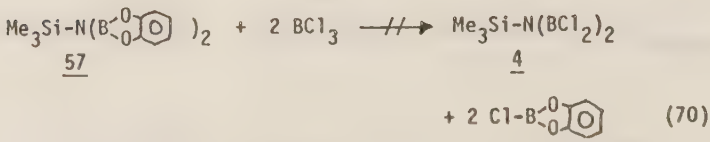
$[N_2B-N(Me)-SiMe_3]$ + Cl-B(borolan) $\xrightarrow{-Me_3SiCl}$ $[N_2B-N(Me)-B(borolan)]$ (69)

78

Sicherlich ließe sich auch dieses Produkt nach unserer Methode bequemer herstellen.

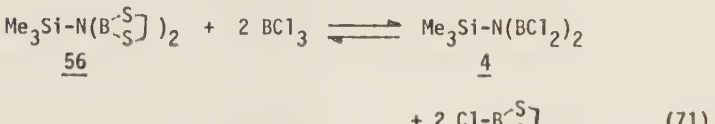
4c **Reaktion von Bis(benzodioxaborolanyl)trimethylsilylamin 57 und Bis(dithiaboroyl)trimethylsilylamin 56 mit Bortrichlorid**

Von besonderem Interesse schien uns die Reaktion von 56 und 57 mit BCl_3 zu sein. Wenn es gelänge, den Borolanring mit BCl_3 abzuspalten und das Perchlordiborylamin von dem entstehenden Borolan zu trennen, läge eine einfachere Methode vor, um perhalogenierte Diborylamine herzustellen. Einfacher deswegen, weil man das zeit- und lösungsmittelintensive Ausfällen des bei der Umsetzung der Distannylamine 15 - 18 mit BCl_3 anfallenden Me_3SnCl umgehen könnte. Wie sich jedoch herausstellte findet zwischen 57 und BCl_3 keine Umsetzung im Sinne von Gl.(70) statt,und das Ausgangsprodukt 2 läßt sich nach Abziehen des Lösungsmittels und des Bortrichlorids wieder unzersetzt isolieren:



(70)

Im Gegensatz dazu findet die Umsetzung von 56 mit BCl_3 unter milden Bedingungen und quantitativ nach Gl.(71) statt:



(71)

Trotz intensiver Bemühungen ist es uns nicht gelungen, die beiden flüssigen Produkte voneinander zu trennen. Sobald man nämlich überschüssiges BCl_3 abzieht und die Lösung einengt, entstehen wieder die Ausgangsverbindungen. Allenfalls denkbar wäre die Möglichkeit, die Produkte mit einem Nucleophil (z.B. $Me_3Si\text{-}NMe_2$) zu substituieren, um zu versuchen, die Produkte aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte destillativ zu trennen.

4d Schwingungsspektren

In der Tab. 10 sind die IR-Spektren der neuen Verbindungen aufgelistet. Auch wenn die Spektren, vor allem die der symmetrisch substituierten Diborylamine relativ einfach erscheinen, ist die eindeutige Zuordnung der Banden, von den CH-Schwingungen abgesehen, nur schwer möglich[86]. Deswegen beschränken wir uns hier auf die Auflistung der IR-Spektren.

Tab. 10 IR-Spektren der symmetrisch bzw. unsymmetrisch substituierten Diborylamine (56 und 57 bzw. 71 - 77)

56	57	71	72	73	74	75	76	77
2970 sh	3600-	2982 w-m	3095 vw	2990 s	3063 w-m	2990 sh	3065 w	3063 w-m
2955 w-m	2740 m b	2975 m-s	3065 w	2960 s	3050 sh	2960 sh	2990 sh	3055 sh
2925 w-m	1608 vw	2960 s	2957 m-s	2950 s	2993 m-s	2955 w-m	2960 w-m	3033 w
2895 w	1595 w	2935 m-s	2903 w	2930 sh	2965 sh	2927 m	2935 w-m	2985 sh
2860 vw	1510 sh	2925 s	1627 w	2920 ss	2955 s	2895 w	2900 w	2960 m-s
2840 w	1492 es	2900 m	1617 w	2890 ss	2920 sh	2860 w	2840 w	2927 m-s
1432 sh	1476 m-s	2860 m	1610 w	2870 ss	2897 ss	2835 w	1645 vw b	2900 w-m
1424 w-m	1454 m-s	1515 vw	1590 w	2840 ss	2873 ss	1455 sh	1625 w	2864 w
1405 w	1415-	1455 w-m	1498 w-m	2805 m-s	2850 ss	1430 sh	1610 w	2842 w
1320 sh	1400 b	1437 m	1485 sh	2793 s	2810 m-s	1425 w-m	1590 w b	1630 sh
1300 sh	1364 m-s	1425 m-s	1474 es	1545 sh	2795 s	1420 sh	1485 m-s	1628 w
1276 s	1330 m	1365 s	1468 sh	1527 ss	1624 m	1405 w b	1477 m-s	1620 w-m
1250 ss b	1270 sh	1322 ss b	1420 sh	1514 es	1610 m	1313 m	1453 s	1612 w-m
1187 m	1265 sh	1280 s	1412 sh	1487 s	1586 w	1303 sh	1415 ss	1594 w
1170 s	1245 ss	1265 s	1405 es	1460 s	1568 w	1296 m-s	1403 ss	1504 w-m
1148 s	1205 m-s	1255 sh	1375 es	1448 ss	1530 ss	1283 s	1350 s	1484 ss
1108 vw	1145 m	1248 ss	1346 es	1424 m-s	1517 es	1260 ss b	1338 s	1477 ss
985 vw	1122 sh	1182 s	1328 es	1410 sh	1488 ss	1247 ss	1320 m-s	1466 s
950 w-m	1112 s	1170 s	1305 es	1400 sh	1465 es	1213 sh	1315 sh	1450 ss sh
938 m	1098 s	1160 s	1278 ss	1397 sh	1450 es	1160 m	1280 m	1438 ss
917 m-s	1077 m-s	1140 ss	1270 ss	1386 es	1427 es	1150 m	1265 m-s	1420 ss b
893 m-s	1006 w	1118 sh	1255 es	1356 ss	1410 es	1127 s	1245 m-s	1400 ss sh
845 s	933 sh	1100 sh	1232 es	1320 es	1388 es	978 w-m	1237 ss	1384 ss
758 w	913 s	984 m	1168 w	1303 sh	1360 ss	970 sh	1184 m	1345 ss
688 w	907 m-s	968 sh	1148 m	1290 es	1348 es	947 sh	1170 sh	1333 ss
667 w	885 sh	953 s	1132 s	1273 es	1340 sh	934 m	1158 s	1318 ss
609 w-m	865 sh	942 ss	1084 w-m	1255 sh	1318 s	905 s	1147 m-s	1280 ss
525 vw b	845 m-s	910 es	1030 sh	1247 es	1310 sh	880 m	1127 m	1267 ss
480 vw	792 w	845 es	1006 s	1218 es	1278 m-s	847 s	1083 w	1254 ss
433 vw	755 w	764 m-s	988 ss	1193 ss	1260 sh	765 sh	1006 m	1238 ss
403 vw	742 sh	691 w-m	979 es	1158 m-s	1247 es	757 w	990 w-m	1230 ss

4e NMR-spektroskopische Untersuchungen

In den Tab. 11 und 13 werden die ^{1}H-, ^{13}C- und die ^{11}B-NMR-Daten der symmetrisch bzw. unsymmetrisch substituierten Diborylamine angegeben. Die Daten einer Auswahl von Vergleichsverbindungen finden sich in den Tab. 12 und 14.

Die ^{1}H- und ^{13}C-Spektren liefern jeweils ein einziges Signal für chemisch äquivalente CH_3-, CH_2- und =CH-Gruppen, und auch bei den ^{11}B-Spektren der symmetrisch substituierten Diborylamine 56 und 57 tritt nur ein Signal für beide Boratome auf. Das bedeutet aber, daß die X_2B-Gruppen in Relation zur NMR-Zeitskala frei um die BN-Bindung rotieren können. Dies ist auch das Ergebnis von NMR-Untersuchungen an Triborylaminen[80], wobei hier auch eine gleichsinnige Verdrillung der Borylgruppen um die BN-Bindungen die gleiche Wirkung hätte. Nur bei Diborylaminen des Typs Me_2N-BMe-N($SiMe_3$)-BMeX beobachtet man stets zwei ^{1}H-NMR-Signale für die Me_2N-Gruppe, deren Abstand voneinander größer wird, je acider der XMeB-Rest ist[40,41]. Für das symmetrische Diborylamin (X = NMe_2) findet man jedoch nur ein Protonensignal für beide Me_2N-Gruppen.

Der Abschirmungsverlust im ^{11}B-NMR-Experiment für Borolanylgruppen im Vergleich zu offenkettigen Verbindungen wird mit der Verkleinerung des CBC-Winkels von 120° auf 110° in Verbindung gebracht[57,87]. Die gleiche Beobachtung macht man

Tab.11 ^{1}H-, ^{11}B-, und ^{14}N-NMR-Daten einer Auswahl bereits bekannter symmetrisch substituierter Di- und Triborylamine

Nr.	Verbindung	δ-^{1}H E-Me[a]	N-Me	Me-Ring	H-Ring	B-Me	O-Me	S-Me	^{11}B	^{14}N	Lit.
34	$Me_3Si\text{-}N(BMe_2)_2$	0.18	-	-	-	0.58	-	-	60.5	-268	51, 57
49	$Me_3Sn\text{-}N(BMe_2)_2$	0.33	-	-	-	0.46	-	-	58.4	-222	51
78	$Me_3Si\text{-}N(B$ $)_2$	0.28	-	1.30 m	0.90 m	-	-	-	65.5	-260	57
51	$Me_3Sn\text{-}N(B$ $)_2$	0.33	-	1.77 m	0.99 m	-	-	-	64.0	-228	51, 52
38	$Me_3Si\text{-}N(B$ $)_2$	0.10	2.57	-	-	0.35	-	-	36.2	-291	40

[a] E-Me = Si-Me, Sn-Me

79	$Me_3Si\text{-}N(B(Me)(OMe))_2$	0.125	-	-	-	0.30	3.54	-	38.3	-264	40
37	$Me_3Si\text{-}N(B(Me)(SMe))_2$	0.26	-	-	-	0.71	-	2.08	55.8	-243	40
66	$H\text{-}N(B(NCH_2CH_2N))_2$	-	1.74[b]	2.53	3.03	-	-	-	26.3	-315	57
68	$Me\text{-}N(B(NCH_2CH_2N))_2$	-	2.59	2.55	3.03	-	-	-	27.4	-318	57
63	$Me_3Si\text{-}N(B(OCH_2CH_2O))_2$	0.20	-	-	4.10	-	-	-	( )[c]	( )	30
80	$N(B(SMe)(SMe))_3$	-	-	-	-	-	-	2.30	54.4	-240	80
81	$N(B(SCH_2CH_2S))_3$	-	-	-	2.83	-	-	-	56.3	-256	80

[a] E = Si, Sn [b] H statt Me [c] keine Angaben

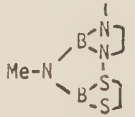
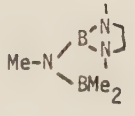
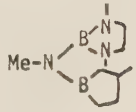
Tab.12 ^{1}H-, ^{13}C- und ^{11}B-NMR-Daten der symmetrisch substituierten Di- und Triborylamine

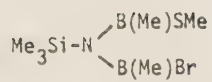
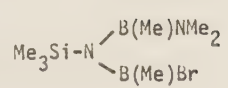
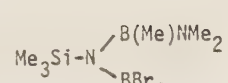
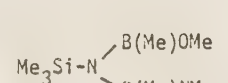
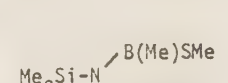
Nr.	Verbindung	δ-^{1}H				^{13}C				^{11}B
		Si-Me	H-Ring	S-Me	N-Me	Si-Me	C-Ring	S-Me	N-Me	(H 1/2)
57	$Me_3Si\text{-}N(B(OC_6H_4O))_2$	0.60	7.07-7.36	-	-	1.98	148.74 122.76 112.36	-	-	27.9 (302)
56	$Me_3Si\text{-}N(B(SCH_2CH_2S))_2$	0.35	3.20	-	-	1.82	37.14	-	-	55.1 (214)
26	$Me_3Si\text{-}N(B(SMe)_2)_2$	0.24	-	2.03	-	3.00	-	12.93	-	47.5
69	$Me_3Si\text{-}N(B(NMeCH_2CH_2NMe))_2$	0.14	3.06	-	2.45	3.42	50.90	-	34.79	27.8 (149)
70	$N(B(NMeCH_2CH_2NMe))_3$	-	3.06	-	2.54	-	50.90	-	33.59	27.8 (150)
27	$Me_3Si\text{-}N(B(NMe_2)_2)_2$	0.05	-	-	2.47	3.46	-	-	40.38	28.9

auch bei Borolanen mit schwach donorfähigen Heteroatomen im Ring. So stellt man eine Tieffeldverschiebung von 7.5 ppm für die Verb. 56 im Vergleich zu 26 (s. Tab.11) fest, und bei Verb. 75, in der beide Gruppierungen vorliegen, liegt der ^{11}B-Wert der Borolanylgruppe um 9 ppm tiefer als der Wert für die $(MeS)_2$B-Gruppe. Allerdings verändert sich die Lage des ^{11}B-Signals für den Dithiaborolanylrest in 77 im Vergleich zu 76 überhaupt nicht (s. Tab.13).

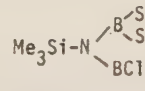
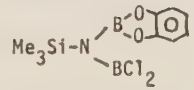
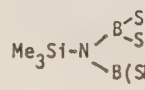
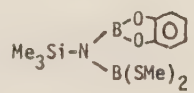
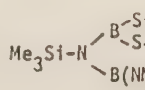
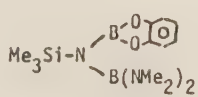
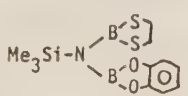
Der gleichbleibende Wert der ^{11}B-chemischen Verschiebung für alle bekannten Mono-, Di- und Triborylamine für den Diazaborolanylrest (27 $\pm$1 ppm) läßt vermuten, daß das Bor seine π-Elektronendichte hauptsächlich von der Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren der Ring-N-Atome und nicht vom exocyclischen N-Atom bezieht[57].

Tab.13 ^{1}H-, ^{11}B- und ^{14}N-NMR-Daten einer Auswahl bereits bekannter unsymmetrisch substituierter Diborylamine

Nr.	Verbindung	δ-^{1}H Si-Me	N-Me	Me-Ring	CH_2-Ring	B-Me	O-Me	S-Me	$^{11}B'$	$^{11}B''$	^{14}N	Lit.
82		-	2.76	2.60	3.11 3.20	-	-	-	28.0	48.7	( )[a]	57
83		-	2.65	2.43	3.10	0.16 0.33	-	-	27.7	44.7	( )	57
84		-	2.75	2.52 1.77 m	3.15 0.97 m	-	-	-	29.0	54.4	( )	57
85	Me_3Si-N(B(Me)OMe)(B(Me)Br)	0.23	-	-	-	0.46 0.85	3.58	-	41.0	38.8	( )	40

86	Me_3Si-N 	0.31	-	-	-	0.83 0.91	-	2.09	64.5	39.2	231	40
87	Me_3Si-N 	0.23	2.62 2.72	-	-	0.38 0.75	-	-	39.5	39.5	239	40
88	Me_3Si-N 	0.32	2.69 2.91	-	-	0.85	-	-	42.6	30.5	( )	40
89	Me_3Si-N 	0.06	2.68 2.64	-	-	0.11 0.29	3.47	-	39.2	34.3	282	40
90	Me_3Si-N 	0.16	2.63 2.73	-	-	0.58 0.35	-	2.04	38.7	47.5	249	40

a) keine Angaben

Nr.	Verbindung	δ^1H Si-Me	H-Ring	S-Me	N-Me	^{13}C Si-Me	C-Ring	S-Me	N-Me	^{11}B	$H_{1/2}$ [a]
71		0.43	3.39	-	-	1.77	38.15	-	-	62.1 31.5	176 132
72		0.48	7.12- 7.40 m	-	-	1.41	148.60 123.60 113.15	-	-	30.0 sh 34.7	
75		0.33	3.13	2.18	-	1.52	37.00	12.11	-	56.0 47.1	
76		0.53	7.00- 7.28 m	2.34	-	1.66	148.98 122.47 112.09	12.17	-	23.0 55.0	504 542
73		0.22	3.07	-	2.60	1.28	36.52	-	39.74	48.3 28.5	249 249
74		0.40	7.02- 7.24 m	-	2.80	1.33	149.82 122.06 111.09	-	40.07	27.0 27.0	
77		0.54	3.24 7.01- 7.33 m	-	-	2.50	36.92 148.47 122.71 112.33	-	-	54.8 27.5	271 327

a) Halbhöhenbreite des ^{11}B-NMR-Signals in Hz

4f Massenspektrometrische Untersuchungen

Eingehender wurden die Diborylamine 56 und 57 massenspektroskopisch untersucht. In beiden Fällen sind keine Ionen mit einer höheren Massenzahl als die des Molekül-Ions beobachtbar; dies schließt eine Assoziation der Verbindung weitgehend aus. Die Abbauschemata 7 und 8 beschreiben die Zerfallsreihen der beiden Verbindungen im Massenspektrometer bei 70 eV.

Der Anteil des Molekül-Ions ist mit 71% bzw. 24% für 56 und 57 bemerkenswert groß, verglichen mit der relativen Intensität von weniger als 2% für das Molekül-Ion von Verbindung 26 (s. Schema V, Kap.2). Offensichtlich gelingt der Borolanverbindung die Stabilisierung der Ladung besser als der offenkettigen Verbindung.

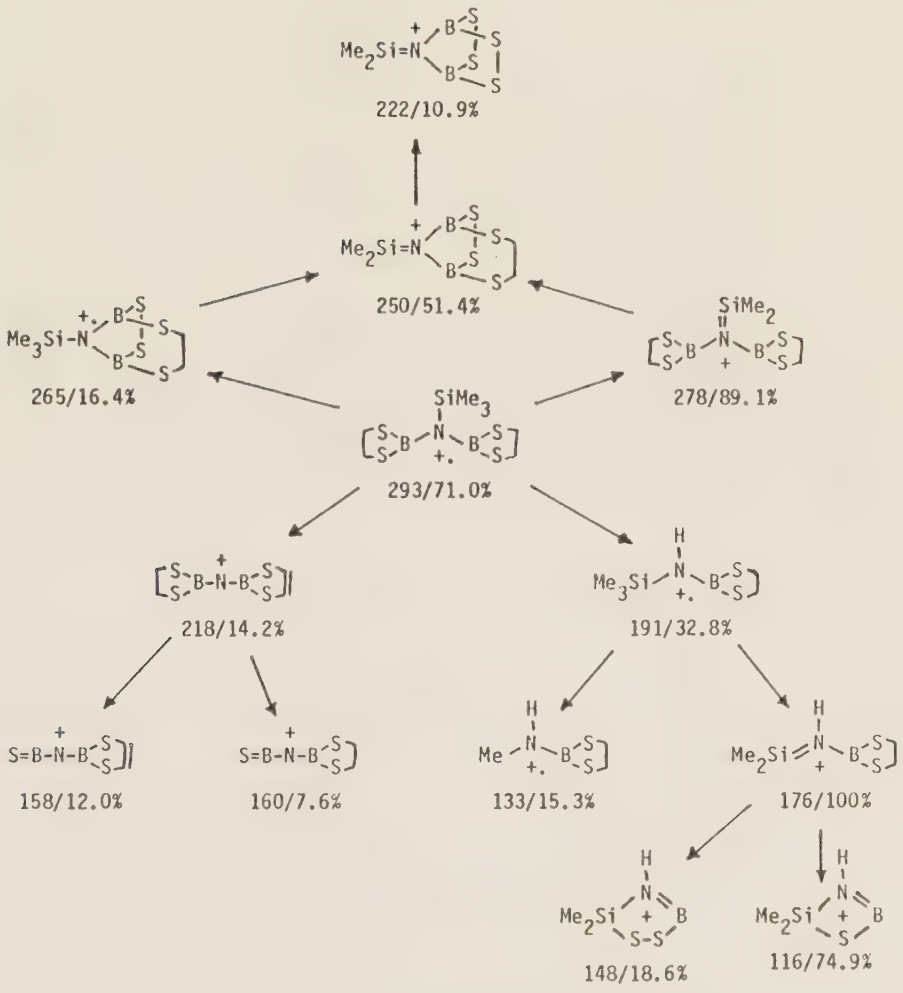
Im Spektrum von 56 (s. Schema 7) sind zwei Hauptzerfallswege erkennbar. Der erste führt über die Abspaltung eines Methylradikals und der schrittweisen Abspaltung zweier Ethyleneinheiten zu den - vermutlich - bicyclischen Systemen mit m/e 222 (11%) mit einer beachtlichen Gesamtintensität. Die bei einfachen Borolanverbindungen seltene und nur in untergeordnetem Maß vorkommende Abspaltung von Ethylen[87,88] wird durch die bessere Ladungsverteilung nach der Umorientierung der Atome und der erneuten Ringschließung im Kation begünstigt[80].

Der zweite Zerfallsweg zeichnet sich durch die Abspaltung eines Borolanrings und die Stabilisierung des Kations durch

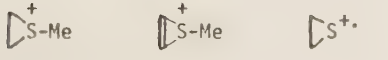
Protoneneinfang aus. Aus diesem Kation (m/e 191) entstehen durch Abgang eines Methylradikals das Basis-Ion und daraus durch Ethylen- bzw. Thiiranabspaltung zwei weitere Heterocyclen.

Eine ähnliche Fragmentierung beobachtet man auch bei der Verb. 57 (s.Schema 8). Auch hier verliert das Molekül-Ion im Hauptzerfallsweg eine Borolanylgruppe, um sich dann durch Protoneneinfang zu stabilisieren. Durch Verlust eines Methylradikals wird dann das Kation mit m/e 192 gebildet, dem Basis-peak im Spektrum. Erwähnenswert ist auch die Acetylenabspaltung, die zum Kation mit m/e 166 und zu den doppelt geladenen Kationen bei m/e 155 und m/e 96 führt. Letzteres tritt mit der beachtlichen Intensität von knapp 14% auf. Doppelt und dreifach geladene Ionen werden häufig bei aromatischen Systemen beobachtet[89].

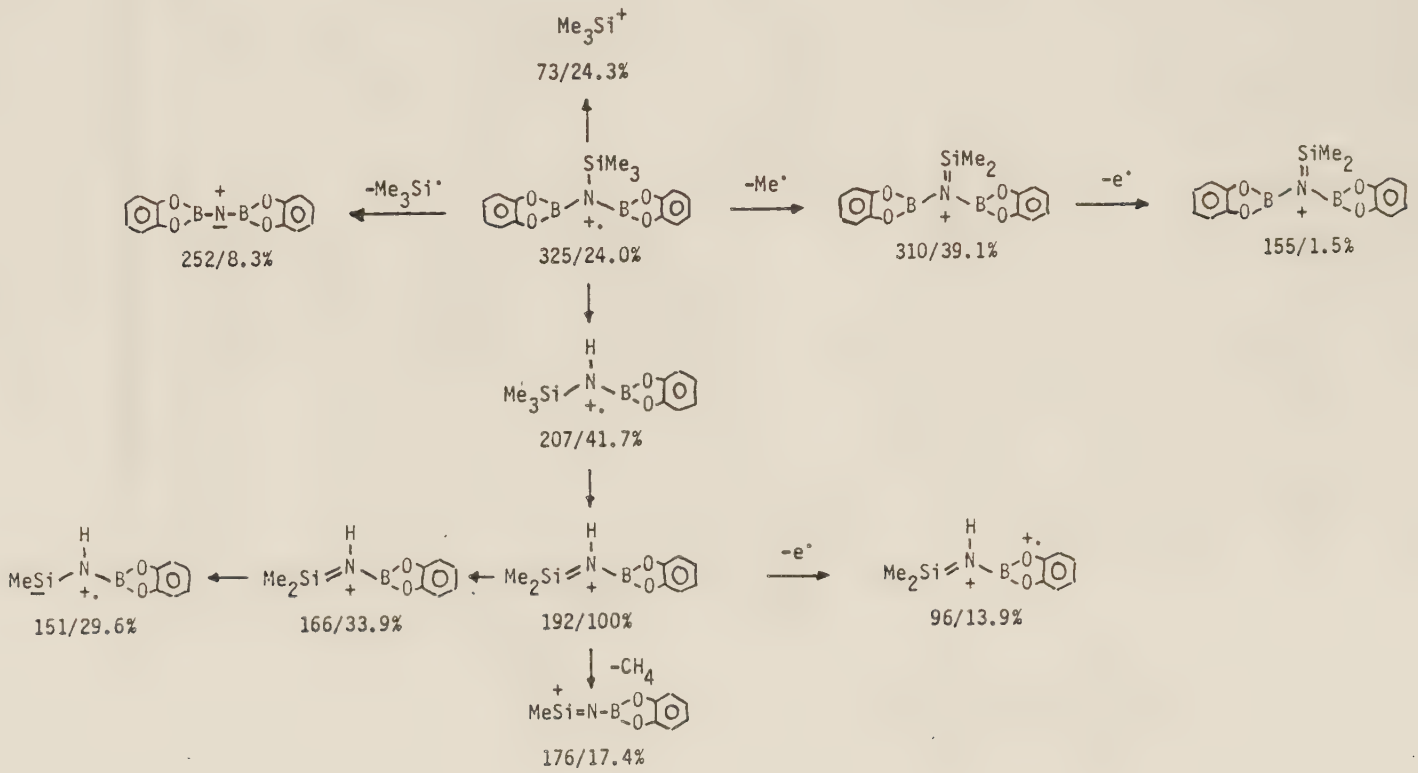
Schema VII: Abbaumuster von Verb. 56 bei 70 eV



weitere Fragmente:



Schema VIII: Abbaumuster von Verb. 57 bei 70 eV



5 BN-oligomere Verbindungen

5a Einleitung

Eine große Anzahl von Derivaten cyclischer BN-Verbindungen sind bereits bekannt. Allerdings handelt es sich dabei größtenteils um Derivate des Benzol-analogen Borazins. Sie werden in der Regel aus einem primären Amin mit Borhalogenid in Toluol erhalten. Bei niedriger Temperatur wird ein Gemisch aus dem zunächst gebildeten 1:1-Addukt V, dem Ammoniumboranat VI und dem Aminoboran VII entsprechend der schematisierten Beschreibung durch Gl.(72) erhalten, so daß auch VI und VII als Ausgangsverbindungen für die Borazin-Synthese eingesetzt werden können[91]:

$$3\ RNH_2 + 3\ BX_3 \longrightarrow \begin{matrix} RNH_2 \cdot BX_3 \quad V \\ (RNH_3)^+(BX_4)^- \quad VI \\ RNH\text{-}BX_2 \quad VII \end{matrix} \xrightarrow{-3\ HX} (RN\text{-}BX)_3 \qquad (72)$$

R.G. JONES und C.R. KINNEY[92] haben als erste erkannt, daß die bei höherer Temperatur einsetzende Dehydrohalogenierung zur Bildung des Borazins führt.

Auch die Silazanspaltung von Disilylaminen mit Borhalogenid liefert über die Stufe des nicht in allen Fällen isolierbaren Aminoborans[23,25,85] nach Gl.(73) Borazine, die auch bei der

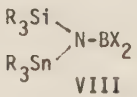
thermischen Zersetzung von Diborylaminen[39,93] nach Gl.(74) anfallen:

$$R\text{-}N(SiR'_3)_2 + BX_3 \xrightarrow{-R_3SiX} R\text{-}N\begin{matrix}SiR'_3\\BX_2\end{matrix} \xrightarrow{-R_3SiX} 1/3\ (RN\text{-}BX)_3 \quad (73)$$

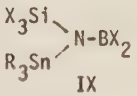
$$3\ R\text{-}N(BR'_2)_2 \longrightarrow (RN\text{-}BR')_3 + 3\ BR'_3 \quad (74)$$

5b Thermische Zersetzung von Stannylaminoboranen

Bei der Zersetzung von Stannylaminoboranen des Typs VIII oder IX ist abzusehen, daß bei einer möglichen Zersetzung nicht die SiN- sondern die schwächere SnN-Bindung gespalten wird.



VIII

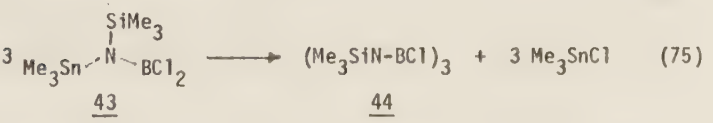


IX

R = Alkyl, X = Halogen

Ob es dazu kommt, hängt entscheidend von den Substituenten des Boratoms ab. Ähnlich wie bei den Diborylaminen[30,46,57] steigt die Stabilität der Stannylaminoborane hinsichtlich einer Cyclisierung sprunghaft an, wenn das Bor in einen Ring eingebunden ist (vergleiche dazu auch Kap. 4). Besonders unbeständig sind die Stannylaminoborane, wenn das Boratom Halo-

gen-substituiert ist. Bei 43 kommt es bereits bei Zimmertemperatur langsam zur Abspaltung von Me_3SnCl und Bildung einer cyclischen Verbindung, die massenspektroskopisch und in Übereinstimmung mit dem ^1H- und ^{11}B-NMR-Spektrum als ein Borazin identifiziert weden konnte:

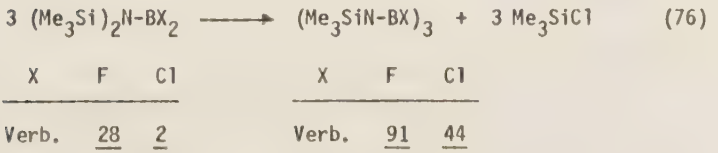


$$3\ Me_3Sn\text{-}N(SiMe_3)\text{-}BCl_2 \longrightarrow (Me_3SiN\text{-}BCl)_3 + 3\ Me_3SnCl \qquad (75)$$

43 44

Die Kondensation nach Gl.(75) wurde in siedendem Methylenchlorid durchgeführt. Nach beendeter Reaktion konnte das Me_3SnCl praktisch quantitativ isoliert werden, d.h. das Aminoboran 43 hatte sich nach Gl.(75) zersetzt.

Das Borazin 44 ist bereits bekannt. Es bildet sich durch Silazanspaltung bei der Thermolyse des Disilylamins 2 bei 140°C nach Gl.(76)[42,94,95]. Nach dem gleichen Verfahren konnte auch das Trifluorborazin 91 bei 275°C gewonnen werden[27]:



$$3\ (Me_3Si)_2N\text{-}BX_2 \longrightarrow (Me_3SiN\text{-}BX)_3 + 3\ Me_3SiCl \qquad (76)$$

X	F	Cl
Verb.	28	2

X	F	Cl
Verb.	91	44

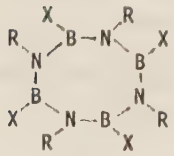
Das Fluorborazin 91 läßt sich auch durch Halogenaustausch aus 44 mit Natriumfluorid in Acetonitril nach Gl.(77) gewinnen[27]:

$$\underset{\underline{44}}{(Me_3SiN\text{-}BCl)_3} + 3\ NaF \longrightarrow \underset{\underline{91}}{(Me_3SiN\text{-}BF)_3}\ 3\ NaCl \qquad (77)$$

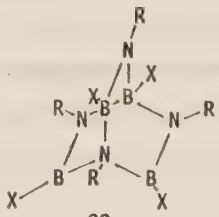
Anders als 43 liefert die thermische Zersetzung von Cl_3Si-$N(SnMe_3)BCl_2$ 24 kein Borazin sondern ein Produkt, dessen massenspektroskopisch ermittelte Molmasse und Isotopenmuster für eine Verbindung der Summenformel $B_4Cl_{16}N_4Si_4$ sprechen:

$$4\ \underset{\underline{24}}{Me_3Sn\text{-}N(SiCl_3)\text{-}BCl_2} \longrightarrow B_4Cl_{16}N_4Si_4 + 4\ Me_3SnCl \qquad (78)$$

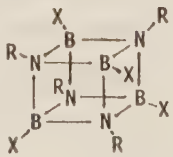
Als Struktur für diese Verbindung kommen neben wenig wahrscheinlicher Vier- und Sechsringstrukturen der Achtring 45, der Bicyclus und das Kuban-Analoge 93 in Betracht.



45



92



93

R = $SiMe_3$ X = Cl

Weil aber sowohl Lage als auch Linienbreite der NMR-Signale für dreifach und vierfach koordinierte ^{11}B-Kerne grundsätzlich verschieden sind, kann man schon anhand des ^{11}B-NMR-Spektrums, das ein einziges Signal bei 36.0 ppm mit ca. 300 Hz Linienbreite zeigt, die Strukturen 92 und 93 ausschließen.

Der verbleibende Achtring 45, bestehend aus vier BN-Einheiten, dürfte nicht planar sein. Er könnte in der Sessel-, Wannen- oder Kronenform vorliegen. Kalottenmodelle zeigen jedoch, daß die B- und N-Substituenten bei der Wannenform sterisch am wenigsten gehindert sind.

In der Wannenform liegt auch, nach den röntgengraphischen Strukturuntersuchungen, die Verbindung $(^{t}Bu\text{-}N{=}B\text{-}NCS)_4$ vor[96]. Die Substituenten an den B- und N-Atomen sind planar angeordnet. Man findet alternierend zwei verschiedene BN-Bindungslängen im Achtring, die Einfach- und Doppelbindungen entsprechen. Danach besitzt $(^{t}Bu\text{-}N{=}B\text{-}NCS)_4$ ein Ringgerüst, das dem des isoelektronischen Cyclooctratetraens entspricht.

Bis auf eine Ausnahme, der Verbindung $(Me\text{-}N{=}B\text{-}F)_4$, die als Nebenprodukt bei einer Synthese von B-Trifluor-N-trimethylborazin isoliert wurde[97], tragen alle bekannten Tetraazatetraborane sperrige Substituenten am Stickstoffatom. Am besten untersucht unter ihnen ist das t-Butylderivat 94, das nach einem der folgenden Verfahren dargestellt wird[91,98-100]:

$$^{t}Bu\text{-}NH_2 + BCl_3 \xrightarrow[-2\ Et_3N.HCl]{+2\ Et_3N} 1/4\ (^{t}BuN\text{-}BCl)_4 \quad (79)$$

94

$$^{t}Bu\text{-}NH\text{-}BCl_2 \xrightarrow[-\ Et_3N.HCl]{+\ Et_3N} 1/4\ (^{t}BuN\text{-}BCl)_4 \quad (80)$$

$$(^{t}Bu\text{-}NH_3)^{+}(BCl_4)^{-} \xrightarrow[-3\ Et_3N.HCl]{+3\ Et_3N} 1/4\ (^{t}BuN\text{-}BCl)_4 \quad (81)$$

$$KBCl_4 + {}^tBu\text{-}NH_2 \xrightarrow[-2\ Et_3N.HCl\ -\ KCl]{+2\ Et_3N} 1/4\ ({}^tBuN\text{-}BCl)_4 \quad \underline{94} \qquad (82)$$

Die Reaktionen (79) - (82) werden in siedendem Toluol durchgeführt, wobei Triethylamin zum Abfangen der entstehenden Salzsäure zugesetzt wird.

Ein weiteres Verfahren zur Darstellung von 94 stellt die Silazanspaltungsreaktion nach Gl.(83) dar[101]:

$$Me_3Si\text{-}N(^tBu)\text{-}BCl_2 \xrightarrow{-\ Me_3SiCl} 1/4\ ({}^tBuN\text{-}BCl)_4 \quad \underline{94} \qquad (83)$$

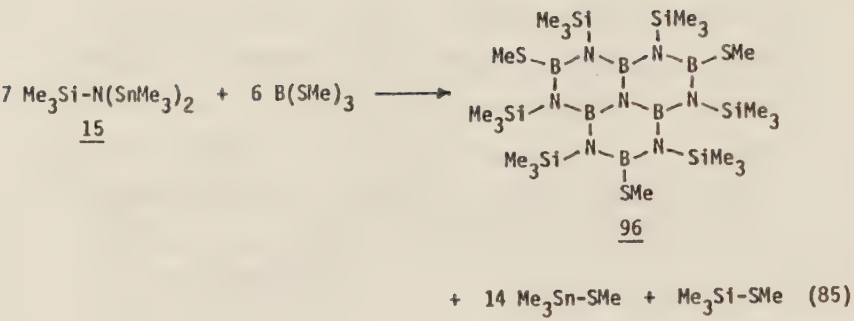
5c Reaktion von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin mit Tris(methylthio)boran

Einen überraschenden Verlauf nimmt die Umsetzung von 15 mit dem in Vergleich mit Borhalogenid wenig reaktiven $B(SMe)_3$. Auch nach mehrtägigem Rühren bei Zimmertemperatur ist keine Reaktion festzustellen. Bei langsamer Temperaturerhöhung und NMR-spektroskopischer Verfolgung der Reaktion beobachtet man ab ca. 40°C die Bildung von Me_3Sn-SMe (^1H: 0.35 (SnMe), 2.01 (SMe))[165,166]. Im Temperaturbereich 40 - 90°C tauchen im ^1H-NMR-Spektrum sowohl für die Silyl- als auch für die

Mercaptogruppe mehrere Signale auf, die auf ein Produktgemisch hindeuten. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels (Toluol) vereinfacht sich das Spektrum der Reaktionslösung. Abgesehen von den Signalen für das erwähnte Me_3Sn-SMe und das in geringer Menge gebildeten Me_3Si-SMe (0.275 (SiMe), 1.93 (SMe))[167], sind nur noch zwei Signale vorhanden. Diese Signale bei 0.39 ppm (Me_3Si-) und 2.26 ppm (MeS-) zeigen ein Intensitätsverhältnis von 6 : 1. Dies spricht eindeutig gegen einen Ringschluß zum Monocyclus 95.

$$Me_3Si\text{-}N(SnMe_3)_2 + B(SMe)_3 \longrightarrow Me_3Sn\text{-}N(SiMe_3)\text{-}B(SMe)_2 \longrightarrow \underset{\underline{95}}{(Me_3SiN\text{-}BSMe)_n} \qquad (84)$$

Das ^{11}B-NMR-Spektrum besteht aus einem breiten ($h_{1/2}$ 500 Hz) Signal bei 39.4 ppm mit einer schwach erkennbaren Hochfeldschulter. Einen wichtigen Hinweis auf die Zusammensetzung der neuen Verbindung lieferte die massenspektroskopisch ermittelte Molmasse von m/e 743, sowie das Isotopenmuster des Molekülradikalkations, das deckungsgleich mit dem errechneten Isotopenmuster für eine Verbindung der Summenformel $C_{21}H_{63}B_6N_7S_3Si_6$ ist. Unter Berücksichtigung der NMR-Spektren scheint die von einem B_6N_7-Phenalenkation abgeleitete Struktur mit einem N-Atom im Zentrum die Wahrscheinlichste zu sein:

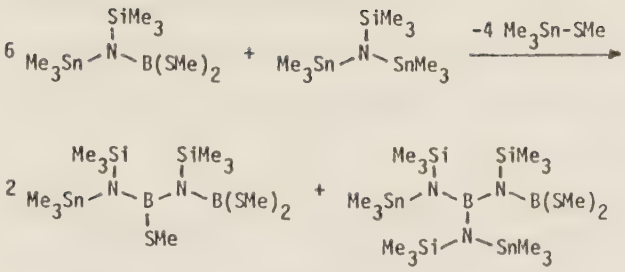


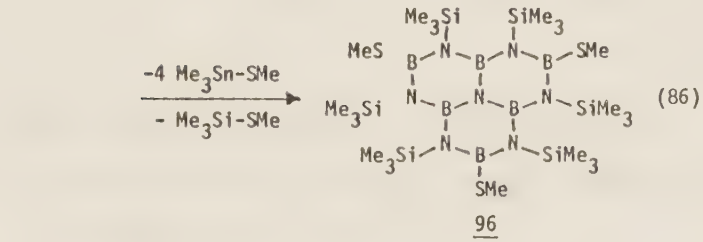
Der Bildungsmechanismus dieses kondensierten B_6N_7-Systems* ist noch unbekannt und er wird wohl erst aufgeklärt werden können, wenn es gelingt, die Zwischenstufen der Reaktion zu identifizieren. Dennoch wird in den Reaktionsfolgen (86) und (87) versucht, von dem primär gebildeten Stannylaminoboran ausgehend und in einfacher Darstellung, zwei mögliche Entstehungswege aufzuzeigen:

---

*Die nach den IUPAC- Regeln korrekte Bezeichnung der Verbindung 96 lautet:

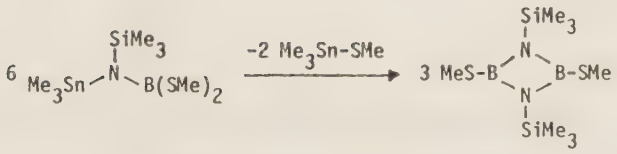
2, 3, 5, 6, 8, 9- Hexahydro- 2, 5, 8- tris (methylthio)- 1, 3, 4, 6, 7, 9- hexakis (trimethylsilyl)- 1 H, 4 H, 7 H- 1, 3, 4, 6, 7, 9, 9b- heptaaza- 2, 3a, 5, 6a, 8, 9a- hexaboraphenalen

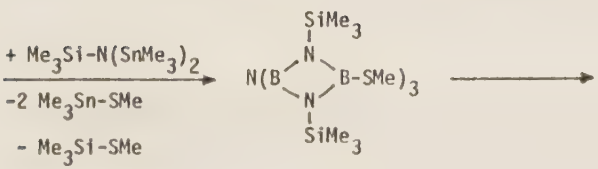


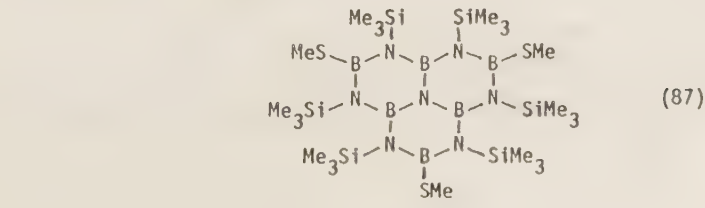


(86)

96



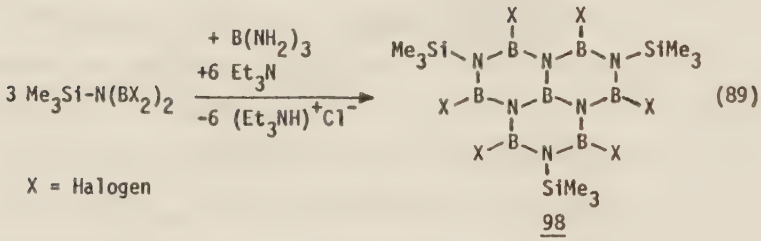




(87)

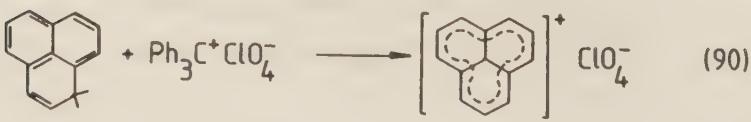
96

Mit dieser Struktur und den 14 π-Elektronen auf die 15 (pp)-π-Bindungen verteilt, besitzt 96 "aromatischen" Charakter. Die Hückel'sche (4n + 2) -Regel ist jedoch nur bedingt auf BN-Ringsysteme anwendbar. Der Unterschied zwischen (4n + 2)- und (4n)-π-BN-Verbindungen ist sehr gering[103,104], so daß auch die inverse Verbindung zu 96 das (B_7N_6)-Phenalen 98, z.B. durch Reaktion von einem Diborylamin mit dem gasförmigen Tris(amino)boran nach Gl.(89) dargestellt, stabil sein sollte:

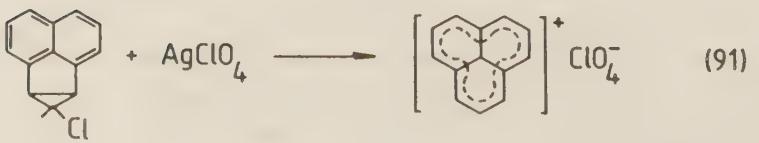


(89)

Auch die zu 98 isoelektronische Kohlenstoffverbindung das Phenalenkation ist bereits bekannt und unter anderem als Perchlorat nach (90) und (91) darstellbar[105-108]:

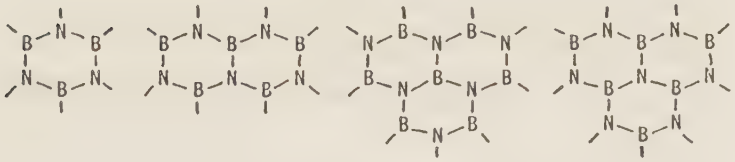


(90)



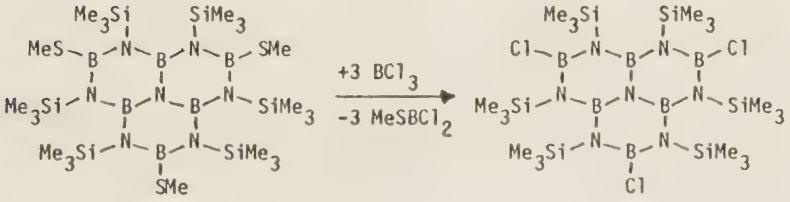
(91)

Die Verbindungen 96 und 98 sind Glieder aus der Reihe der cyclischen BN-Verbindungen, an deren Ende das aus graphitähnlichen Schichten aufgebaute Bornitrid steht.



$(BN)_n$

Der Austausch der borgebundenen Thiomethylgruppen in 96 gegen die Chloratome von Bortrichlorid ist uns nur im NMR-Versuch gelungen. Beim Erwärmen der gelblichen Reaktionslösung bildet sich schließlich eine tiefrote Lösung.



96 100 (92)

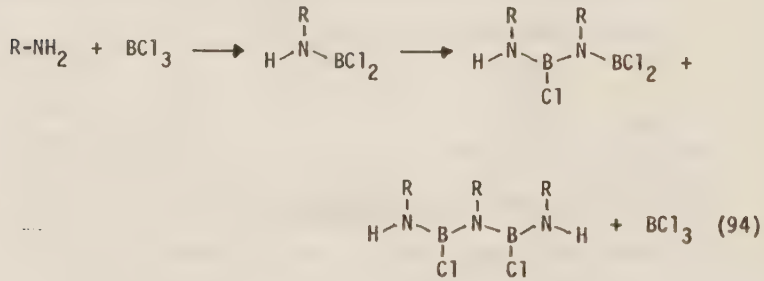
Die aufgenommenen ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Spektren sprechen für einen Reaktionsverlauf im Sinne von Gl.(92). Die Unreproduzierbarkeit der Reaktion im größeren Ansatz bringen wir mit dem Ausbleiben der Farbänderung in Zusammenhang und nehmen an, daß Spuren von Sauerstoff und/oder Feuchtigkeit die Reaktion im NMR-Röhrchen katalysiert haben.

5d BN-Kettenmoleküle

Die Reaktion von primären Aminen mit Borhalogeniden führt zur Bildung von BN-Heterocyclen, wobei die Ringgröße von den Substituenten R und X beeinflußt wird[109]:

$$RNH_2 + BX_3 \longrightarrow RNH_2.BX_3 \xrightarrow{-HX} RNH\text{-}BX_2 \xrightarrow{-HX} 1/n\ (RN\text{-}BX)_n \quad (93)$$

Amine mit stark sperrigen Substituenten wie beispielsweise 2,6-disubstituierte Aniline[110] oder $N(^tBu)_3$[111] verhindern den Ringschluß und die Reaktion bleibt auf einer Zwischenstufe stehen:



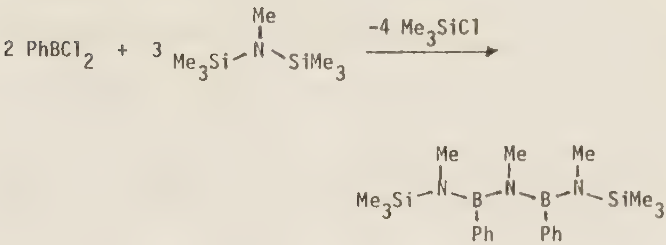
(94)

(95)

$R = {}^tBu \qquad n = 1, 2 \ldots 9$

Bei diesen Pyrolysereaktionen werden jedoch stets mehrere Produkte gebildet, die nicht voneinander getrennt werden können.

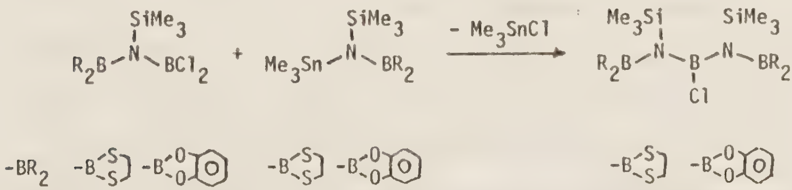
Bei der Reaktion von Phenylbordichlorid mit Heptamethyldisilazan entsteht mit 68 proz. Ausbeute die B_2N_3-Kette 101, wenn die angegebene Stöchiometrie exakt eingehalten wird[25]:



101

(96)

Bei der Reaktion von Diborylaminen mit Stannylaminoboranen erhält man ebenfalls BN-Kettenmoleküle:



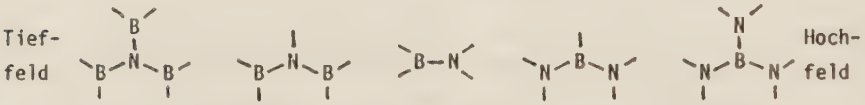
(97)

Verb. 71 72 46 47 102 103

Während die Reaktion von Bortrichlorid mit 46 und 47 bereits unter 0°C stattfindet, reagieren die Diborylamine 71 und 72, entsprechend ihrer geringeren LEWIS-Acidität, erst in siedendem Toluol mit 46 und 47. Der voluminöse Aminoboranrest $R_2B(Me_3Si)N$- erschwert zusätzlich den elektrophilen Angriff der Halogenborylgruppe von 71 (bzw. 72) auf die SnN-Bindung von 46 (bzw. 47).

5e NMR-spektroskopische Untersuchungen

Bei einfachen BN-Verbindungen besteht ein Zusammenhang zwischen dem B:N-Verhältnis und $\delta^{11}B$. Mit wachsendem B:N-Verhältnis verschiebt sich das ^{11}B-NMR-Signal der Verbindung immer mehr zu tiefem Feld d.h. das Bor-Atom erleidet eine Entschirmung:



Borazine besitzen das gleiche B:N-Verhältnis wie Monoaminoborane aber unterschiedlichen ^{11}B-Wert. Besser als mit diesen lassen sie sich jedoch in ihrem NMR-Verhalten mit Bis(amino)-boranen vergleichen[112] (siehe Tab. 15). Die elektronische Abschirmung der Boratome in Borazinen ist meist etwas schlechter als bei den Bis(amino)boranen. Sie wird nur wenig von den Bor- und Stickstoffsubstituenten beeinflußt. Der Abschirmungsverlust beträgt durchschnittlich 2 ppm und spiegelt den Einfluß der Delokalisierung der π-Elektronen im planaren Sechsringsystem wieder[113,114].

Für die cyclischen Tetraazatetraborane haben - wie erwähnt - Röntgenstrukturuntersuchungen ergeben, daß sie in der Wannenform vorliegen[91,96]. Außerdem besitzen sie zwei unterschiedliche BN-Bindungslängen, die sich im Ring abwechseln. Das bedeutet, daß die (pp)-π-Bindungen zwischen Bor und Stickstoff stark lokalisiert sind. Die für die wenigen Beispiele bekannte

Tab.15 Gegenüberstellung der ^{11}B-Werte von Borazinen, Aminoboranen und Bis(amino)boranen

Borazin	^{11}B	Lit.	Aminoboran	^{11}B	Lit.	Bis(amino)boran	^{11}B	Lit.
$(MeN\text{-}BMe)_3$	35.8	115	$Me_2N\text{-}BMe_2$	44.6	116	$(Me_2N)_2B\text{-}Me$	33.5	116
$(EtN\text{-}BMe)_3$	35.4	71	$Et_2N\text{-}BMe_2$	44.9	116	$(Et_2N)_2B\text{-}Me$	33.8	116
$(MeN\text{-}BEt)_3$	36.6	116	$Me_2N\text{-}BEt_2$	45.7	116	$(Me_2N)_2B\text{-}Et$	34.0	116
$(EtN\text{-}BEt)_3$	35.7	117	$Et_2N\text{-}BEt_2$	45.9	116	$(Et_2N)_2B\text{-}Et$	34.3	122
$(MeN\text{-}BPh)_3$	38.7	118	$Me_2N\text{-}BPh_2$	41.8	122	$(Me_2N)_2B\text{-}Ph$	32.4	116
$(MeN\text{-}BF)_3$	24.3	119	$Me_2N\text{-}BF_2$	17	123	$(Me_2N)_2B\text{-}F$	21.8	126
$(MeN\text{-}BCl)_3$	33.0	120	$Me_2N\text{-}BCl_2$	30.8	116	$(Me_2N)_2B\text{-}Cl$	27.9	118
$(MeN\text{-}BBr)_3$	28.7	121	$Me_2N\text{-}BBr_2$	25.7	32	$(Me_2N)_2B\text{-}Br$	27.6	116
$(EtN\text{-}BF)_3$	24.7	115	$Et_2N\text{-}BF_2$	17.2	123	$(Et_2N)_2B\text{-}F$	22.3	127
$(EtN\text{-}BCl)_3$	31.4	115	$Et_2N\text{-}BCl_2$	30.5	124	$(Et_2N)_2B\text{-}Cl$	28.4	118
$(EtN\text{-}BBr)_3$	29.1	115	$Et_2N\text{-}BBr_2$	25.6	125	$(Et_2N)_2B\text{-}Br$	28.4	122
$(^iPrN\text{-}BF)_3$	23.1	119	$^iPr_2N\text{-}BF_2$	17.2	122	$(^iPr_2N)_2B\text{-}F$	24.6	118
$(^iPrN\text{-}BCl)_3$	32.1	118	$^iPr_2N\text{-}BCl_2$	30.3	118	$(^iPr_2N)_2B\text{-}Cl$	31.0	118
$(MeN\text{-}BOMe)_3$	26.5	112	$Me_2N\text{-}B(OMe)_2$	21.3	116	$(Me_2N)_2B\text{-}OMe$	25.1	116
$(MeN\text{-}BSMe)_3$	37.3	115	$Me_2N\text{-}B(SMe)_2$	43.4	93	$(Me_2N)_2B\text{-}SMe$	34.6	93
$(MeN\text{-}BNMe_2)_3$	28.8	115	$Me_2N\text{-}B(NMe_2)_2$	27.3	122	$(Me_2N)_2B\text{-}NMe_2$	27.3	122
$(EtN\text{-}BNMe_2)_3$	27.0	113	$Et_2N\text{-}B(NMe_2)_2$	28.7	122	$(Et_2N)_2B\text{-}NMe_2$	28.7	122

sehr gute Abschirmung des Bors in den Tetraazatetraborinen ist aufgrund der lokalisierten Bindungen nicht ohne weiteres zu erklären. Ob sie, wie die Gegenüberstellung anzuzeigen scheint, mehr den Bis(amino)boranen als den Borazinen entspricht, kann erst bei Vorliegen eines noch größeren Vergleichsmaterials eingehender diskutiert werden.

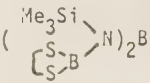
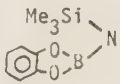
Vergleich von ^{11}B-Werten einiger BN-Systeme:

Aminoboran	Bis(amino)boran	Borazin	Borazocin
$(Me_3Si)_2N\text{-}BCl_2$ 36.6	$(Me_3Si)_2N\diagdown$ $(Me_3Si)_2N\diagup$ B-Cl 32.2	$(Me_3SiN\text{-}BCl)_3$ 34.4	-
$(Cl_3Si)_2N\text{-}BCl_2$ 43.6	$(Cl_3Si)_2N\diagdown$ $(Cl_3Si)_2N\diagup$ B-Cl 36.2	-	$(Cl_3SiN\text{-}BCl)_4$ 36.2
$^tBu\diagdown$ $Me_3Si\diagup$ N-BCl_2 36.6	-	$(^tBuN\text{-}BCl)_3$ 34.5	$(^tBuN\text{-}BCl)_4$ 29.6

In Tab. 16 werden die NMR-Werte der neuen Verbindungen angegeben.

Die Verbindungen 96 und 100 besitzen in ihrem Phenalengerüst zwei Gruppen von je drei chemisch und magnetisch äquivalenten Boratomen, je nachdem, ob sie von zwei (wie bei B^3, B^7 und B^{11}) oder von drei Stickstoffatomen (wie bei B^1, B^5 und B^9)

Tab.16 ^{1}H-, ^{11}B- und ^{13}C-NMR-Daten der oligomeren BN-Verbindungen

Nr.	Verbindung	^{1}H Si-Me	^{1}H H-Ring	^{1}H S-Me	^{1}H N-Me	^{11}B	^{13}C Si-Me	^{13}C C-Ring	^{13}C S-Me
44	$(Me_3SiN\text{-}BCl)_3$	0.41	-	-	-	34.4	3.96	-	-
45	$(Cl_3SiN\text{-}BCl)_4$	-	-	-	-	36.2	-	-	-
96	B_6N_7-Phenalen (B-SMe)	0.29	-	2.26	-	39.4	4.61	-	13.31
100	B_6N_7-Phenalen (B-Cl)	0.39	-	-	-	31.9	( )[a]	-	-
102		0.34	3.20	-	-	55.0	( )	( )	-
103		0.55	7.04-7.32 m	-	-	27.5	1.87	148.7 122.7 112.3	-
104	$(Me_3SiNMeBPh)_2N\text{-}Me$[25]	0.24	7.30-7.49 m	-	2.69[b] 2.43	39.6	( )	( )	-
105	$(Me_3SiNMeBMe)_2N\text{-}Me$[25]	0.15	-	0.38[c]	2.47[b] 2.59	41.1	( )	-	-

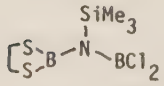
a) nicht gemessen b) BNMe c) BMe

umgeben sind, die sich im NMR-Experiment sowohl in ihrer chemischen Verschiebung als auch in der Signalbreite unterscheiden sollten.

In beiden Fällen weist das ^{11}B-NMR-Spektrum nur ein einziges breites Signal mit einer nur schwach erkennbaren Schulter auf. Die Tatsache, daß diese Schulter bei 96 auf der Hochfeld- und bei 100 auf der Tieffeldseite liegt, in Verbindung mit dem Umstand, daß Brückenkopfatome breitere Signale verursachen, erlaubt eine Zuordnung der ^{11}B-Signale. Demnach ist das Hauptsignal den Boratomen an den Positionen 3, 7 und 11 zuzuordnen und wandert bei Substitution der Mercaptogruppen durch Chloratome von 39.4 nach 31.9 ppm. Das breitere Signal behält hingegen, von dieser Substitution unbeeinflußt, seine Lage, so daß es bei 96 als Hochfeld- und bei 100 als Tieffeldschulter sichtbar wird.

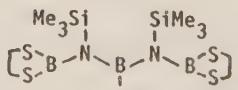
Dem gesunkenen B:N-Verhältnis (B:N=1.5) entsprechend verschieben sich die δ^{11}B-Werte für die Ringboratome der Verbindungen 102 und 103 verglichen mit den gemischten Diborylaminen 71 und 72 in beiden Fällen um den gleichen Betrag (7 ppm) zu höherem Feld:

71



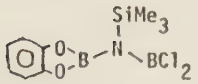
62.1

102



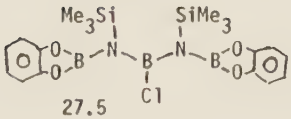
55.0

72



34.7

103



27.5

Das in der Mitte der B_3N_2-Kette stehende Boratom ist nur als schwache Schulter erkennbar und liegt bei 102 auf der Hochfeld- und bei 103 auf der Tieffeldseite des Hauptsignals.

5f Schwingungsspektren

Inder Tab. 17 ist die höherfrequente BN-Ringschwingung substituierter B-Halogenborazine aufgeführt. Diese Schwingung ist, dank der starken Polarität der BN-Bindung, die intensivste im IR-Spektrum und wird charakteristisch durch die B- und N-Substituenten beeinflußt, wobei der Einfluß der Stickstoffsubstituenten deutlicher ausgeprägt ist als jener der Borsubstituenten[128]. Die Fruorverbindungen besitzen wegen des Masseneffekts den höchsten Wert für die BN-Ringschwingung[116]. Induktive oder mesomere Effekte spielen hingegen eine untergeordnete Rolle[130]. Der BN-Ringschwingung ordnen wir für $(Me_3Si\text{-}N{=}B\text{-}Cl)_3$ die Bande bei 1332 cm^{-1} zu.

In Tab. 18 sind auch die der B-Halogenschwingung zugeordneten Banden angegeben. Die Zuordnung dieser wenig charakteristischen Schwingung ist schwierig und wird häufig durch starke Verkop-

Tab.17 Lage der BN-Valenzschwingung substituierter Borazine

N	H		Me		Et		^{n}Bu		Ph		C_6F_5		$SiMe_3$	
B		Lit.		Lit.		Lit.		Lit.		Lit.		Lit.		Lit.
F	1510	132	1437	134	1480	136	1469	136	1425	138	1433	138	-	-
Cl	1442	133	1392	135	1412	133	1418	137	1397	135	1469	138	1332	-
Br	1431	133	1386	134	1406	133	-	-	1372	130	1365	138	-	-
I	-	-	1370	134	1396	134	-	-	1352	134	-	-	-	-

Tab.18 Lage der Bor-Halogen-Valenzschwingung substituierter Borazine

N	H		Me		Et		$SiMe_3$	
B		Lit.		Lit.		Lit.		Lit.
F	1136	132	1170	119	1150	132	-	-
Cl	744	113	975	139	1025	133	850	-
Br	667	128	962	134	1016	133	-	-
I	-	-	943	134	-	-	-	-

Tab. 19 IR-Spektren der neuen BN-Heterocyclen

44		45		96			
2990	sh	1405	m-s	2982	m	564	vw
2955	es	1370	s b	2950	m-s	540	sh
2922	es	1325	ss b	2920	m-s	527	m-s
2870	ss	1295	ss b	2882	m-s	506	w-m
2855	ss	1265	ss b	2855	m-s	468	vw
1430-		1242	ss	2830	sh	388	vw
1270	es b	1220	sh	2780	m	366	w
1264	s	1194	s	1515	sh	328	vw
1253	ss	1140	s	1503	s		
1192	sh	1120	s	1490	sh		
1185	sh	1105	s	1465	sh		
1177	sh	1082	sh	1448	m-s		
1168	sh	1057	m	1435	sh		
1153	s	1045	s	1415	sh		
1138	ss	1008	s	1405	s		
1075	w	984	ss	1393	ss		
1063	w	935	w-m	1372	s		
1053	w-m	912	w-m	1345	s		
1042	w-m	898	m	1258	s		
1026	w-m	828	ss	1242	ss		
885	sh	750	sh	1220	ss		
850	es	728	s	1195	s		
780	sh	680	sh	1186	s		
772	ss	672	s	1157	m-s		
683	w-m	668	sh	1140	m		
677	m	637	ss	1123	w-m		
668	m	622	s	1110	s		
650	vw	602	ss b	1100	m		
640	vw	592	sh	1068	s		
635	vw	567	s	1060	m-s		
605	vw	542	s	1023	w		
596	vw	490	sh	912	s		
362	vw	486	s	890	ss		
350	vw	458	s	865	s		
295	w	394	vw	833	ss		
272	w-m	372	vw	762	s		
		357	w	745	sh		
		336	w	705	w		
		318	w	682	w-m		
		300	vw	665	w-m		
		278	m	640	vw		
		265	m	617	w		
		242	m	582	vw		

pelung erschwert[128]. Unter diesem Vorbehalt nehmen wir an, daß die starke Bande bei 850 cm^{-1} der BCl-Valenzschwingung zugehört.

In der Tendenz gibt es keine Unterschiede im Einfluß der Substituenten auf die Lage der BN-Hauptbande zwischen den Tetraazatetraboracocinen und den Borazinen[128]. Durch Vergleich der Infrarot- und Ramanspektren von $(^tBu\text{-}N{=}B\text{-}Cl)_4$ mit dem deuterierten Derivat konnte für die Tetraazatetraborine auf eine S_4-Symmetrie (Wannenform) geschlossen werden[91,131], eher noch der endgültige Beleg durch die Röntgenstrukturanalyse vorlag[96].

Für 45 liegt die BN-Ringschwingung mit 1295 cm^{-1} um 75 cm^{-1} niedriger als die für $(^tBu\text{-}N{=}B\text{-}Cl)_4$.

5g Massenspektroskopische Untersuchungen

In den Schemata 9-12 sind die Fragmentierungsmuster aus den Massenspektren der neuen Verbindungen aufgezeichnet.

Die Isotopenmuster der Fragmente wurden mit den errechneten Isotopenmustern* der angenommenen Summenformel für die jeweilige Massenzahl verglichen. Aus den denkbaren Strukturen für

---

* Zur Berechnung der Isotopenmuster stand ein Olivetti-6060-Rechner zur Verfügung. Die Programme wurden von Dr. H. FUSSTETTER und Dr. F. BACHMANN entwickelt.

jede auf diese Weise ermittelte Summenformel haben wir die, unserer Meinung nach wahrscheinlichste angegeben.

Die in der Literatur diskutierten Massenspektren von Borazinen wurden vor allem mit Benzol und seinen Derivaten verglichen[140]. Ebenso wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden auch das Borazin und seine Derivate sowie die kondensierten BN-Ringsysteme, die sowohl bei seiner Pyrolyse in der Dampfphase[141], als auch bei seiner Zersetzung im flüssigen Zustand[142] entstehen (BN-Naphthalin, BN-Biphenyl und BN-Anthrazen), das Molekülion, das üblicherweise mit größter Häufigkeit im Massenspektrum auftritt.

Bei den hier beschriebenen BN-Ringverbindungen bildet das aus dem Molekülion durch Abspaltung eines Radikals gebildete Kation den Basis-peak. Eine weitere Ähnlichkeit zu Kohlenwasserstoffen zeigt sich in der leichten Bildung doppelt geladener Ionen. Nicht zufällig fallen die doppelt geladenen Ionen auf hochsymmetrische Fragmente, denn sie sind besser in der Lage, durch Mesomerie die Ladung im Ring zu verteilen. Dadurch erreichen sie vereinzelt erstaunlich hohe Häufigkeiten, wie die Fragmente mit m/e 357 (8.3%) bei 96 sowie m/e 167 (14%) und 185 (6%) bei 44 zeigen.

Auf den ersten Blick fällt ferner die stärkere Fragmentierung der Borazine im Vergleich zu den organischen Homologen auf. Anders als bei letzteren, deren Ring im Massenspektrum nicht zerfällt, treten im Massenspektrum der Borazine Fragmente der

Masse 2/3 und 1/3 des Molekülions auf, d.h. es findet eine suksessive Ringverkleinerung unter Abspaltung einer BN-Einheit als Neutralteilchen (Iminoboran) statt. Dies wird auf die geringere Aromatizität der Borazine im Vergleich zu den Benzolen zurückgeführt[143]. Ein ähnliches Verhalten läßt sich auch im Massenspektrum von 45 (siehe Schema 10) feststellen, in dem Fragmente mit Acht-, Sechs- und Vierringstruktur auftreten.

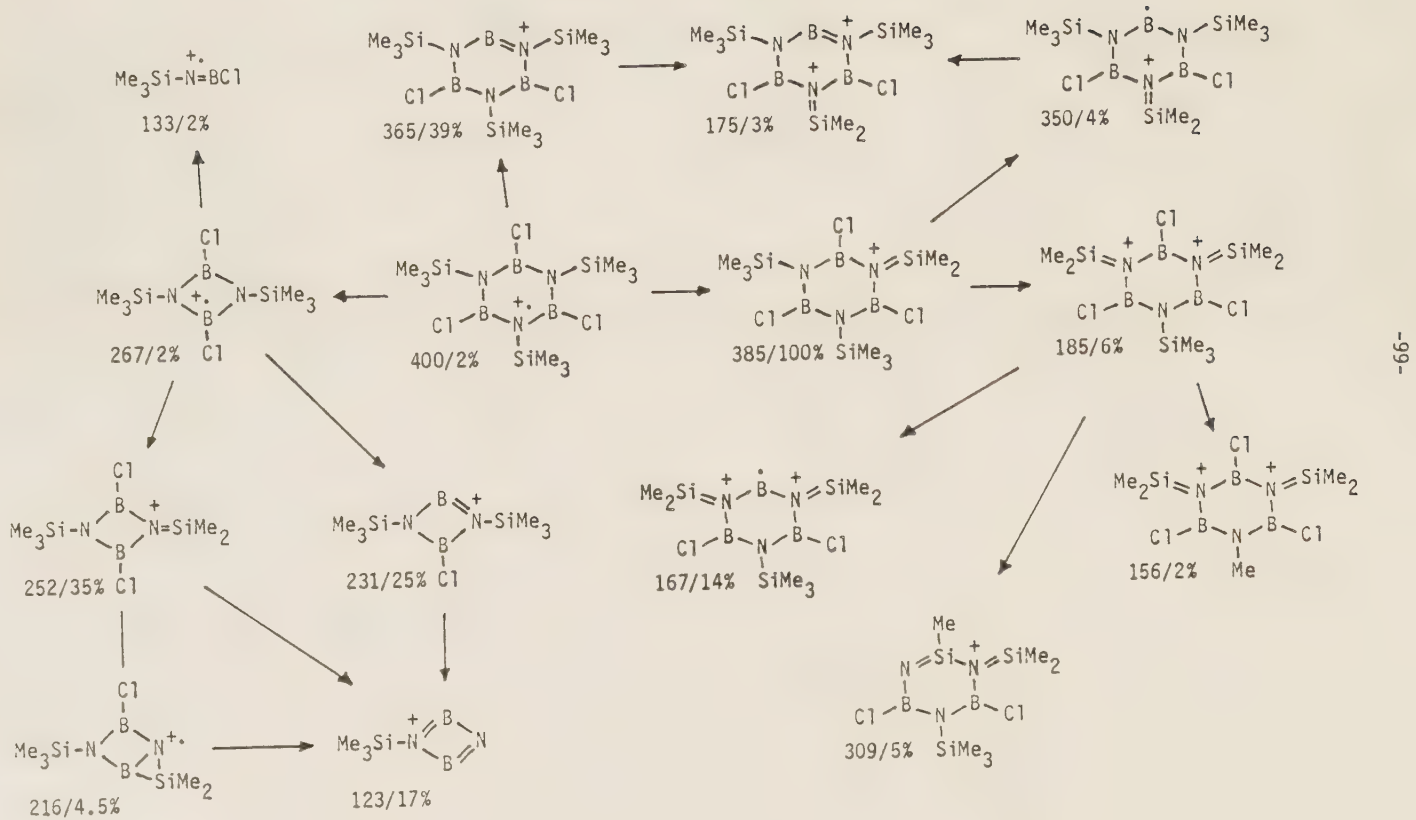
Dagegen bleibt die B_6N_7-Phenalenstruktur im Massenspektrum von 96 fast bis zur vollständigen Abspaltung aller exocyclisch gebundenen Atome und Atomgruppen erhalten*.

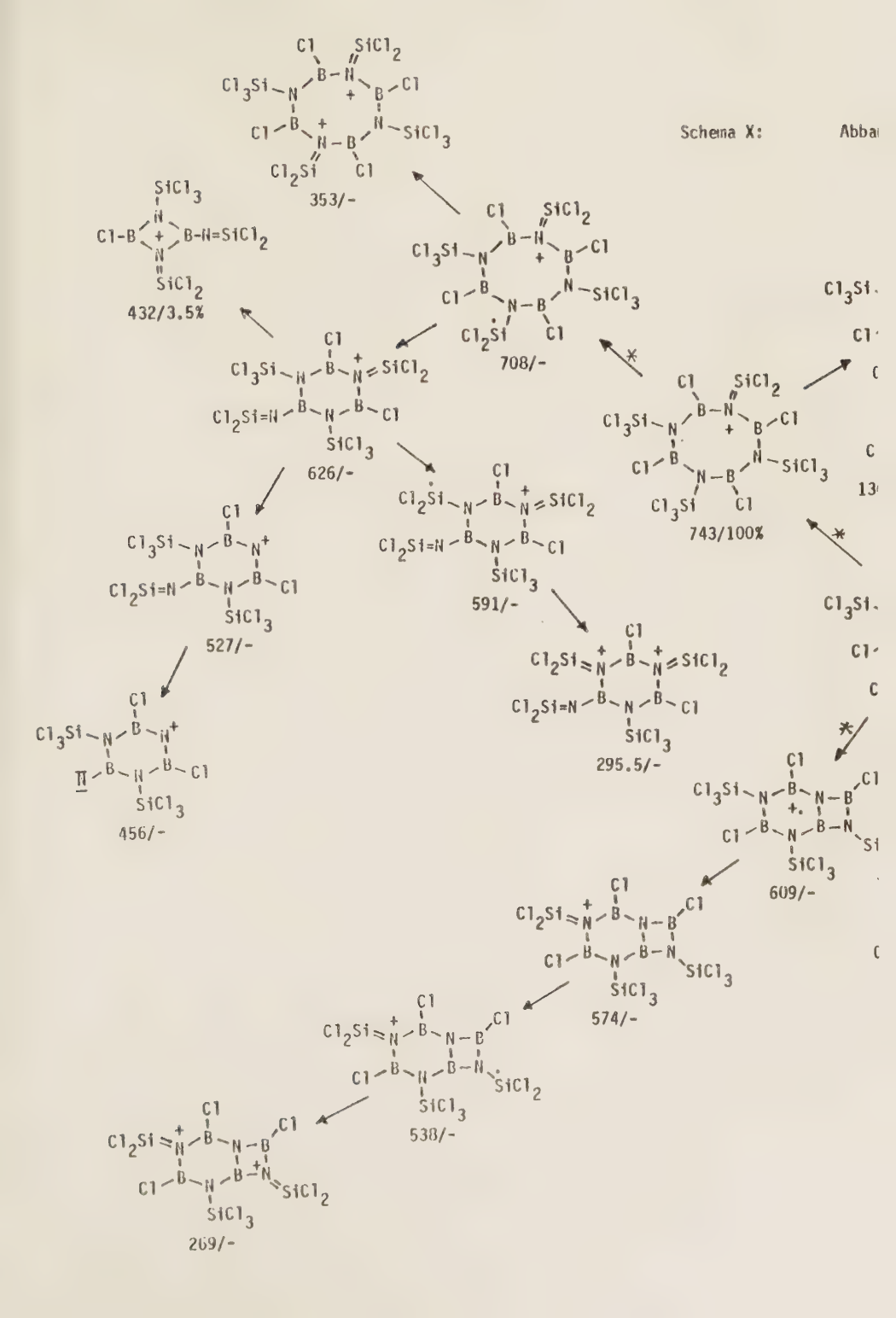
Die Fragmentierung von 103 (siehe Schema 12) zeigt, daß es auch für Kettenmoleküle vorteilhaft sein kann, sich durch Abspaltung geeigneter Reste zum Ring zu schließen. Je nachdem, ob eine Silyl- oder Borylgruppe abgespalten wird, resultieren zwei Hauptzerfallswege, die zum symmetrisch (m/e 370) bzw. unsymmetrisch substituierten Diazasilaboretankation (m/e 325) führen. Auf beiden Abbauwegen entstehen je zwei doppeltgeladene Kationen, die neben den zweifach ungesättigten Kationen bei m/e 201 und 97 von der großen Stabilität des BN_2Si-Vierrings zeugen.

---

*Im Spektrum von 96 tauchen auch die im Schema 13 Angegebenen Fragmente auf, die offensichtlich von dem als geringfügige Verunreinigung vorhandenen Achtring $(Me_3Si\text{-}N{=}B\text{-}SMe)_4$ abstammen.

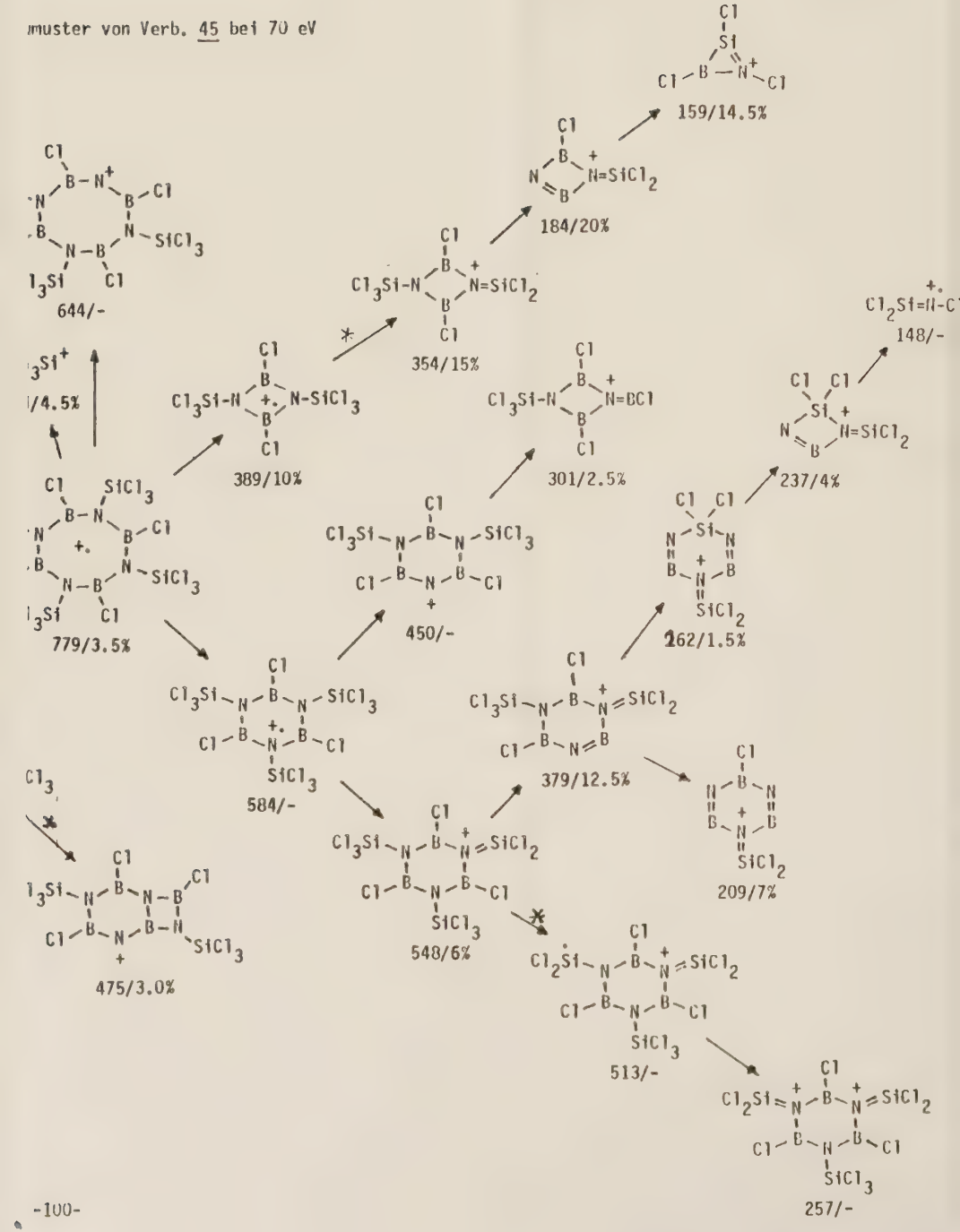
Schema IX: Abbaumuster von Verb. 44 bei 70 eV



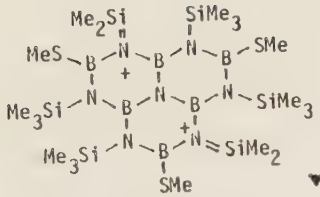


Schema X: Abba

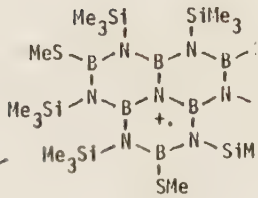
muster von Verb. 45 bei 70 eV



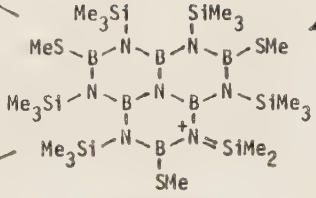
Schema XI: Abbaumuster von Verb. 96 be



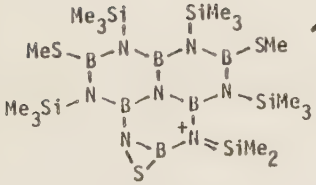
357/8.3%



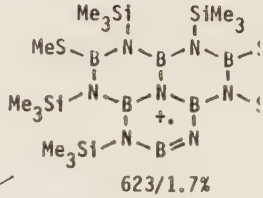
743/11.2%



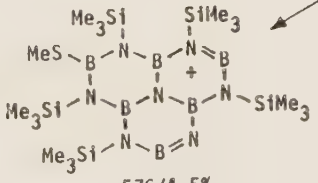
728/100%



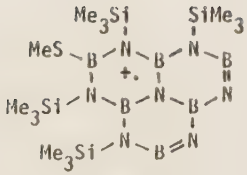
640/2.5%



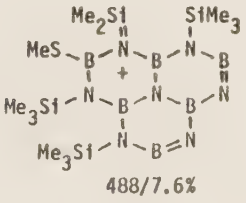
623/1.7%



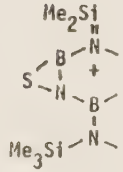
576/4.5%



503/4.5%

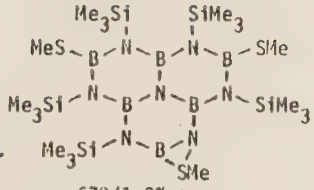


488/7.6%

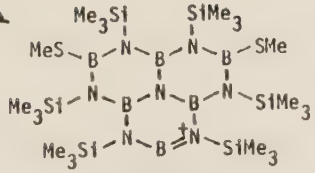


400/2

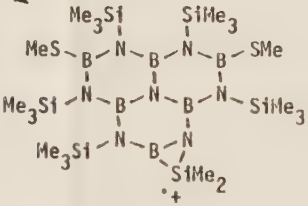
70 eV



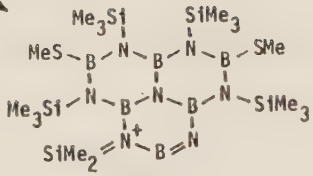
670/1.3% +



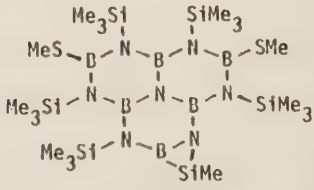
696/57.6%



681/1.2%

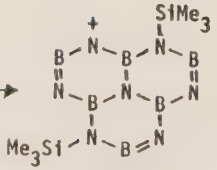


608/7.7%

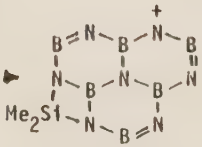


666/2.6%

2.1%

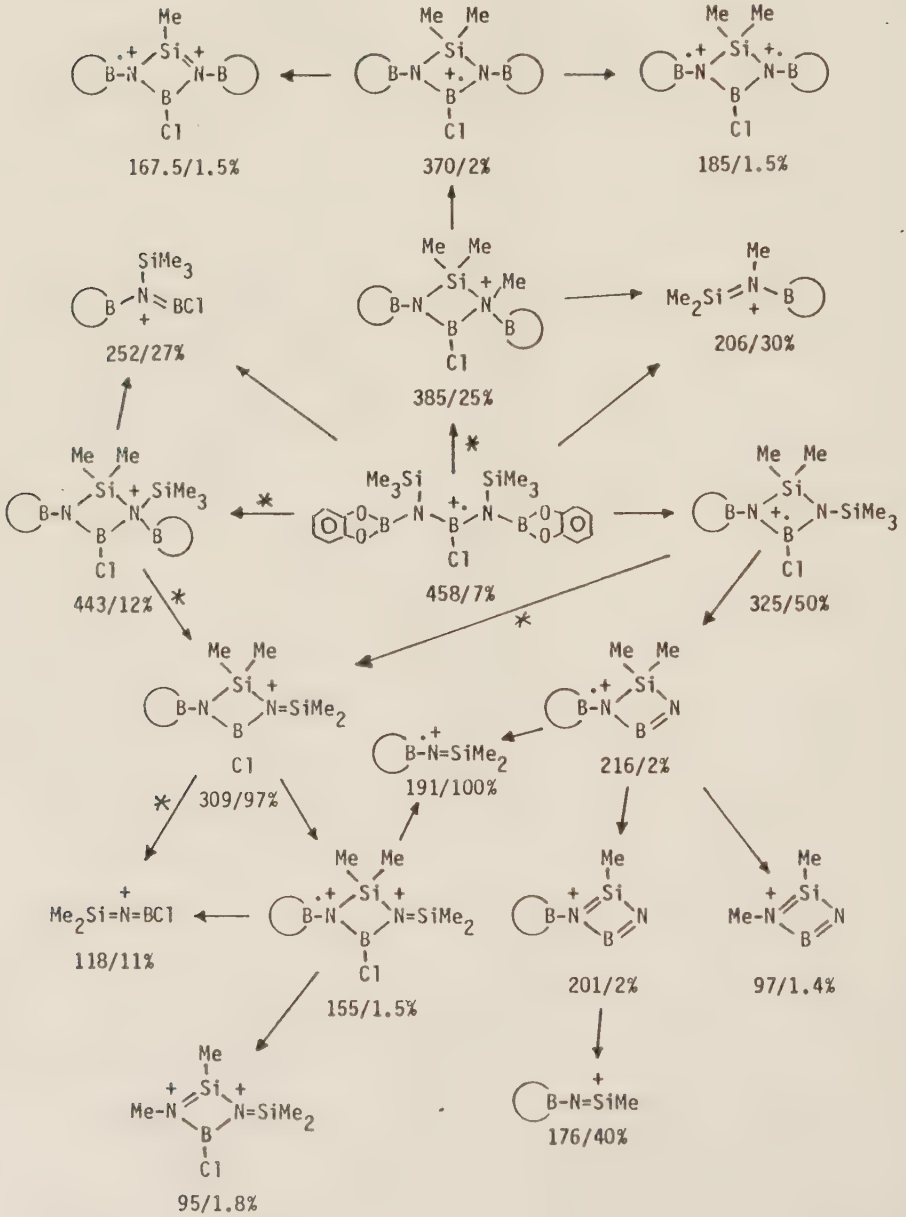


309/3.5%

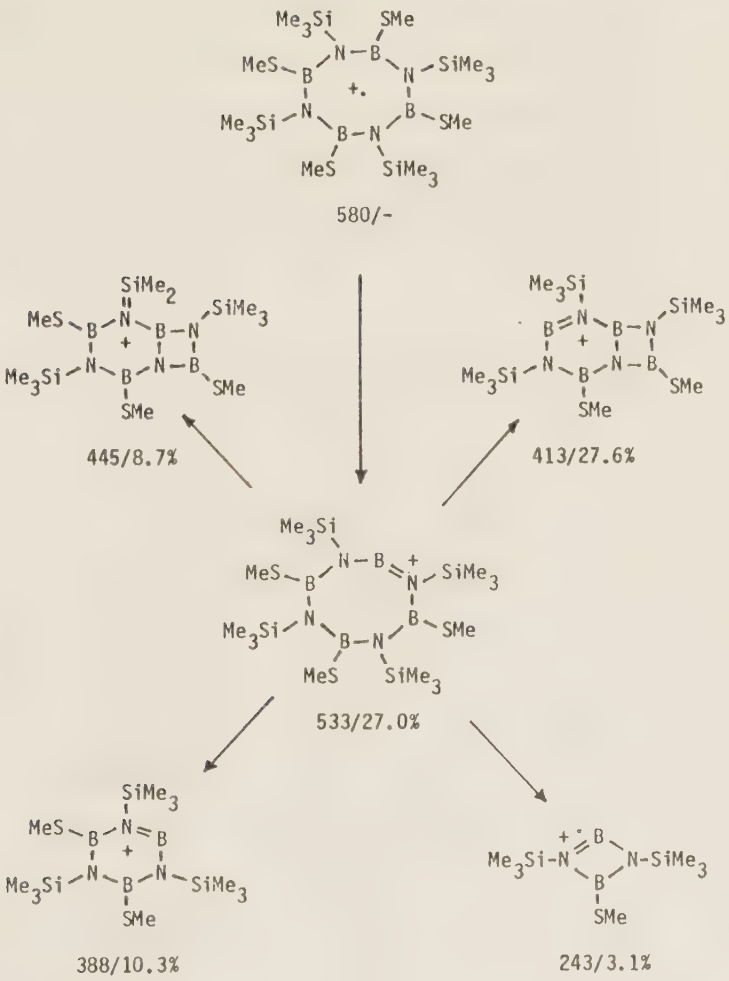


221/2.7%

Schema XII: Abbaumuster von Verb. 103 bei 70 eV



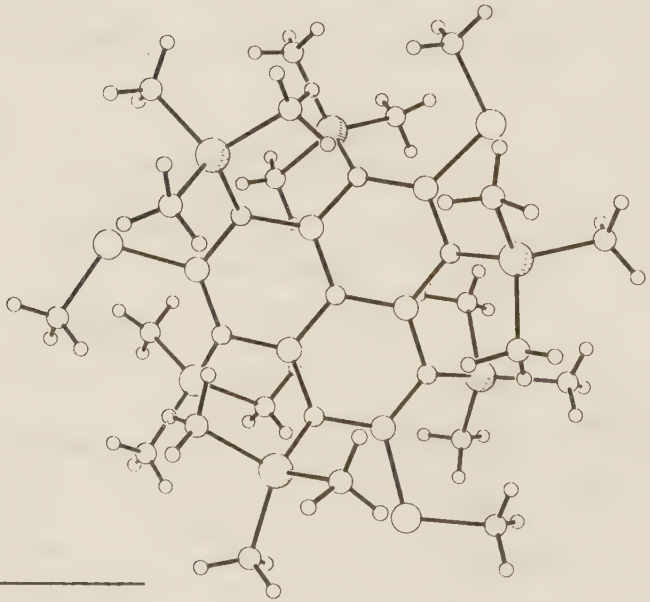
Schema XIII: Abbaumuster von Verb. 95 bei 70 eV



5h Struktur des Heptaazahexaboraphenalens 96

Von Einkristallen des B_6N_7-Phenalens 96 wurde eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt[144]. Danach besitzt das Molekül die Punktsymmetrie C_3. Die sperrigen Trimethylsilylgruppen verhindern die ebene Anordnung der Ringatome. Abgesehen vom zentralen BN-Abstand, der mit dem BN-Abstand in Borazinen vergleichbar ist, sind alle übrigen BN-Abstände länger.

Abb. 6: OPTER-Plot eines B_6N_7-Moleküls von Verb. 96



Der BN-Abstand im Borazin beträgt 1.435 A[145] und im B,B',B"-Tris(dimethylamino)Borazin 1.433 A (endo) und 1.429 A (exo)[146].

III EXPERIMENTELLER TEIL

1 Versuchsbedingungen, Meß- und Analysenmethoden

Da sowohl die Ausgangsverbindungen als auch die Produkte zum größten Teil luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden alle Versuche unter sorgfältigem Ausschuß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die benutzten Apparaturen wurden im Hochvakuum ausgeheizt und mit Inertgas (nachgereinigtem Stickstoff oder Spezialargon) gefüllt.

Alle Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden mit Natrium, Phosphorpentoxid, Calciumhydrid oder Kaliumhydroxid in einer Stickstoffatmosphäre bei der jeweiligen Siedetemperatur getrocknet, vom Trockenmittel abdestilliert und mit Stickstoff gesättigt.

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit einem FX 90 Q von JEOL vermessen (für die Routine-Spektren stand ein EM-360 von VARIAN im Arbeitskreis zu Verfügung). Zur Registrierung von ^{11}B-NMR-Spektren dienten ein VARIAN FT 80 und für ^{11}B- sowie ^{14}N-NMR-Spektren ein WP 200 PFT von BRUKER. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem PERKIN-ELMER 325 IR-Spektrometer (bei Flüssigkeiten kapillar, bei Feststoffen als Nujol- bzw. Hostaflonemulsion). Massenspektren wurden mit einem ATLAS CH 7 von VARIAN direkt auf Papier aufgezeichnet. Flüssigkeiten wurden über den Gaseinlaß oder (bei hinreichend niedriger Viskosität) über den Einspritzblock zugeführt, schwerflüchtige Feststoffe in einem Glasröhrchen direkt vor die Ionenquelle gebracht.

Die C-, H- und N-Gehalte wurden durch Verbrennung im mikroanalytischen Labor des Hauses bestimmt. Einige Werte liegen wegen unvollständiger Verbrennung bei hohem B-, Si- oder Sn-Gehalt niedriger als berechnet. Fehler entstanden ebenfalls bei sehr empfindlichen Verbindungen wegen unzureichender Schutzmaßnahmen bei der Einwaage. Der Borgehalt wurde nach Hydrolyse der Probe als Mannitoborsäure alkalimetrisch bestimmt. Halogenide wurden argentometrisch in salpetersaurer Lösung an einem HILLERKUS-Titrigraphen Typ SBR 2c erfaßt. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden im abgeschlossenen Kapillarröhrchen bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

2 Ausgangsverbindungen

2a Handelspräparate

Es werden nur die Ausgangschemikalien erwähnt, die in beiden Chemikalienausgaben des Hauses nicht erhältlich sind:

BASF-Ludwigshafen: Ammoniak, Me_2NH.

Bayer-Leverkusen: Me_3SiCl, Me_2SiCl_2, $MeSiCl_3$, $SiCl_4$

Merck-Schuchardt: $H_2N\text{-}NH_2.HCl$, $MeHN\text{-}NH_2.HCl$, $MeHN\text{-}NHMe.HCl$, $Me_2N\text{-}NH_2.HCl$, $Me_2N\text{-}NHMe.HCl$

Schießl-München: Methylchlorid

Metallgesellschaft: n-Butyllithium, t-Butyllithium

Elektroschmelzwerk Kempten: BCl_3, BBr_3

Merck: Aluminium (als Pulver und als Grieß), $SnCl_4$

Fluka: C_6D_6, CD_2Cl_2

2b Nicht selbst dargestellte Verbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden mir freundlicher Weise zur Verfügung gestellt:

Tris(dimethylamino)boran[147] von F. DIRSCHL,
B-Chlor-benzodioxaborolan[148] von Dr. B. WRACKMEYER und Frl. H. BAUER,
B-Chlor-N,N'-Dimethyl-diazaborolidin[149] von Dr. K. ANTON.

2c Nach Literaturvorschriften dargestellte Ausgangsverbindungen

$HN(SiMe_3)_2$[150], $LiN(SiMe_3)_2$[151], $N(SiMe_3)_3$[152], $Me_3Si\text{-}NMe_2$[153], $Me_3Si\text{-}OMe$[154], $SnMe_4$[155,156], Me_3SnCl[157], $N(SnMe_3)_3$[158], $Me_3Si\text{-}N(SnMe_3)_2$[53], $ClMe_2Si\text{-}N(SnMe_3)_2$[53], $Cl_2MeSi\text{-}N(SnMe_3)_2$[53], $Cl_3Si\text{-}N(SnMe_3)_2$[53], $Me_3Sn\text{-}NEt_2$[159], $Pb(SMe)_2$[160], $B(SMe)_3$[161,162] B-Chlor-dithiaborolan[79,84].

3 Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verb. 15- 18

Zu einem Überschuß an Silylchlorid wird langsam bei Zimmertemperatur Tris(trimethylstannyl)amin zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 2h auf 75 °C erhitzt, das überschüssige Silylchlorid und das entstandene Trimethylzinnchlorid an der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Der flüssige Rückstand wird über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert.

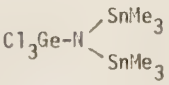
Nr.	Verbindung	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr)	Schmp. (°C)
15	$Me_3Si\text{-}N(SnMe_3)_2$	92	54/0.4	10
16	$ClMe_2Si\text{-}N(SnMe_3)_2$	85	65/0.1	
17	$Cl_2MeSi\text{-}N(SnMe_3)_2$	90.5	75/0.1	
18	$Cl_3Si\text{-}N(SnMe_3)_2$	91.5	86/0.4	48

Umsetzung von Germaniumtetrachlorid mit Tris(trimethylstannyl)-amin

Nach der gleichen Methode – 4 ml (7.5 g, 35 mMol) $GeCl_4$ und 9 ml (12.65 g, 25 mMol) $N(SnMe_3)_3$ – ließ sich auch die Verbindung $Cl_3Ge\text{-}N(SnMe_3)_2$ 19 mit dem Destillationspunkt 92 °C/0.1 Torr und 82 proz. Ausbeute (10.69 g) isolieren.
Aus dem Destillationsrückstand konnte durch Sublimation bei 120 °C/10^{-3} Torr die Verbindung $Cl_3Ge(Me_3Sn)N\text{-}SnMe_2\text{-}N(SnMe_3)GeCl_3$ 20 mit 5 proz. Ausbeute (0.54 g) isoliert werden. Sie zersetzt sich oberhalb 200°C.

$C_6H_{18}Cl_3GeNSn_2$ (520.58)

Ber.:	C	13.84	H	3.49	N	2.70	Cl	19.86
Gef.:	C	13.60	H	3.36	N	2.55	Cl	19.17



^1H-NMR: = 0.37 $^2J(^1H, ^{117}Sn)$= 56 $^2J(^1H, ^{119}Sn)$= 58.8

$C_8H_{24}Cl_6Ge_2N_2Sn_3$ (862.28)

Ber.:	Cl	24.67
Gef.:	Cl	24.10

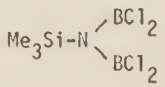
Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin mit Bortrichlorid

18 ml (25.30 g, 60.1 mMol) des Distannylamins werden in einen 250 ml Schlenkkolben eingegeben, in 150 ml Pentan gelöst und anschließend mittels flüssigem Stickstoff eingefroren. Man kondensiert nun 12.0 ml (17.1 g, 146 mMol) Bortrichlorid ein und läßt die Reaktionslösung unter starkem Rühren auf Raumtemperatur kommen. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur kühlt man die Lösung erneut 8 Stunden auf -60°C und dekantiert die Lösung von dem in farblosen Nadeln ausgefallenen Me_3SnCl (22.15 g, 111 mMol, 92.5%). Nun wird das Lösungsmittel bei 0°C im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der flüssige Rückstand bei 29 C/1.5 Torr als farblose an der Luft stark rauchende Flüssigkeit umkondensiert.

Ausbeute: 14.53 g (95%)

$C_3H_9B_2Cl_4NSi$ (250.63)

Ber.:	B	8.63	Cl	56.58	N	5.59
Gef.:	B	8.56	Cl	56.05	N	5.56



^{1}H-NMR: 0.43

^{11}B-NMR: 39.2

^{14}N-NMR: -242

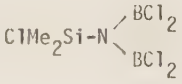
Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)dimethylchlorsilylamin mit Bortrichlorid

8.8 ml (12.30 g, 30.6 mMol) des Distannylamins werden in einem Schlenkkolben mit 70 ml Pentan verdünnt und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Man kondensiert nun 6 ml (8.6 g, 73 mMol) Bortrichlorid in den Reaktionskolben und läßt ihn langsam (1h) und unter kräftigem Rühren auf Raumtemperatur kommen. Nach zweistündigem Rühren bei RT wird das Me_3SnCl ausgefroren (8h/-60°C) und die Lösung vorsichtig von den in farblosen Nadeln ausgefallenen Me_3SnCl (11.1 g, 55.7 mMol, 91%) abdekantiert. Die Lösung wird bei 0°C im Wasserstrahlvakuum auf ca. 10 ml eingeengt und der farblose Rückstand bei 30°C/1 Torr umkondensiert. Als Produkt wird eine farblose an der Luft stark rauchende Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 7.35 g (88.5%)

$C_2H_6B_2Cl_5NSi$ (271.05)

Ber.:	B	7.98	Cl	65.40	N	5.17
Gef.:	B	7.90	Cl	64.98	N	5.11



^{1}H-NMR: 0.78

^{11}B-NMR: 39.3

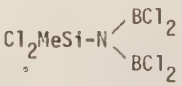
^{14}N-NMR: -242

Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)methyldichlorsilylamin mit Bortrichlorid

9.8 ml (13.7 g, 30 mMol) des Distannylamins werden in einem 100 ml Schlenkkolben mit 70 ml Pentan verdünnt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Man kondensiert 6 ml (8.6 g, 73 mMol) Bortrichlorid in den Reaktionskolben und läßt ihn langsam und unter starkem Rühren auftauen. Man rührt die Reaktionslösung über Nacht bei ZT weiter und dekantiert nach 8stündigem Ausfrieren bei -60 °C die Lösung von dem in farblosen Nadeln ausgefallenen Me_3SnCl (10.65 g, 53.4 mMol, 89%) ab. Die Lösung wird nun bei 0 °C/14 Torr auf ca. 10 ml eingeengt und anschließend bei 34 °C/1.5 Torr als farblose an der Luft stark rauchende Flüssigkeit umkondensiert.
Ausbeute: 7.96g(91%)

$CH_3B_2Cl_6NSi$ (291.47

Ber.:	B	7.42	Cl	72.98	N	4.81
Gef.:	B	7.33	Cl	72.16	N	4.79



^{1}H-NMR: 1.20
^{11}B-NMR: 40.0
^{14}N-NMR: -240

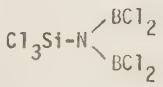
Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)Trichlorsilylamin mit Bortrichlorid

20 ml (28.64 g, 60 mMol) des Distannylamins werden in einem 200 ml Schlenkkolben mit 150 ml Pentan gelöst und in einem Trockeneis/Isopropanolbad auf -78 °C gekühlt. Unter kräftigem Rühren werden nun 11.9 ml (17.10 g, 146 mMol) Bortrichlorid in den Reaktionskolben umkondensiert. Danach kocht man die Reaktionslösung nach dem Auftauen (1h) über Nacht unter Rückfluß. Man kühlt danach die Lösung für 8h auf -60 °C und dekantiert sie von dem ausgefallenen Me_3SnCl (22.24 g, 111.6 mMol, 93%). Das Lösungsmittel wird an der Wasserstrahlpumpe abgezogen und der flüssige Rückstand (ca. 20 ml) bei 28 °C/1 Torr umkondensiert.

Ausbeute: 17.19 g (91.5%)

B_2Cl_7NSi (311.89)

Ber.:	B	6.93	Cl	79.57	N	4.49
Gef.:	B	6.85	Cl	78.91	N	4.45



^{11}B-NMR: 40.5

^{14}N-NMR: -238

Fluorierung von Bis(Dichlorboryl)trichlorsilylamin mit Antimontrifluorid (NMR-Versuch)

2.0 ml (2.90 g, 9.3 mMol) des Diborylamins werden unter kräftigem Rühren bei -20 °C zu einer Aufschlämmung von 5.0 g (28 mMol) frisch sublimiertem und pulverisiertem Antimontrifluorid in 20 ml Methylenchlorid zugetropft und langsam (1h) auf Zimmertemperatur gebracht. Der unlösliche Niederschlag wird abgefrittet und die Lösung bei -20 °C aufbewahrt.

^{11}B-NMR: 18.0

Umsetzung von Bis(dichlorboryl)trimethylsilylamin mit Bortribromid (NMR-Versuch)

Es wurden drei NMR-Proben mit jeweils 0.1 ml (0.13 g, 0.5 mMol) des Diborylamins und 0.3 ml (0.79 g, 3.2 mMol) Bortribromid vorbereitet. Ein Röhrchen wurde bei Raumtemperatur belassen, das zweite auf 40 °C und das dritte 24h auf 80 °C erwärmt. Danach wurden ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Spektren aufgenommen. Zur besseren Auflösung wurde bei den Proben 2 und 3 überschüssiges BBr_3 abgezogen und der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen. Die NMR-Spektren ergaben folgende Daten:

$Me_3Si\text{-}N(BCl_2)_2$ + BBr_3 bei RT/24h:

^{1}H-NMR: 0.50

^{11}B-NMR: 45.0 (Cl_2BBr), 42.5 ($ClBBr_2$), 39.0 (BBr_3), 34.5 ($Br_nMe_{3-n}Si\text{-}N(BBr_2)_2$?) sowie sehr kleine Signale bei 32.4, 30.5 und 28.2

$Me_3Si\text{-}N(BCl_2)_2$ + BBr_3 bei 40 °C/24h:

^{1}H-NMR: 0.50, 1.00

^{11}B-NMR: 39.0 (BBr_3), 37.2, 34.2 sowie kleine Signale bei 42.5 ($ClBBr_2$) und 28.2 (BN-Ring ?)

$Me_3Si\text{-}N(BCl_2)_2$ + BBr_3 bei 80 °C/24h:

^{1}H-NMR: 0.83, 1.00, 1.22, 1.37

^{11}B-NMR: 28.3 (BN-Ring ?), 38.7 (BBr_3), 57.6 und 63.0 ($MeBBr_2$)

Thermolyse von Trichlorsilyl-bis(dichlorboryl)amin (NMR-Versuch)

0.3 ml (0.48 g, 1.5 mMol) des Diborylamins werden in ein NMR-Röhrchen abgefüllt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Deuterobenzol wird das Röhrchen abgeschmolzen. Vor dem Erhitzen wird zum späteren Vergleich ein ^{11}B-NMR-Spektrum aufgenommen. Nach einwöchigem Erhitzen auf 80 °C im Trockenschrank wurde erneut ein ^{11}B-NMR-Spektrum registriert. Danach haben sich etwa 6% des Diborylamins zu einem Borazin zersetzt (^{11}B-NMR: 34.7 (BN-Ring),

46.5 BCl_3). Auch bei längerem Erhitzen auf 140 °C (insgesamt vier Wochen) zersetzt sich das Diborylamin höchstens zu 20%.

Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin mit Bortribromid (NMR-Versuch)

0.5 ml einer 0.335 m Methylenchloridlösung des Distannylamins (0.5 ml in 5 ml Methylenchlorid) werden in ein NMR-Röhrchen einpipettiert. Man kondensiert bei -78 °C 0.1 g (0.4 mMol) Bortribromid in das Röhrchen un schmilzt es ab. Die Probe wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

^{1}H-NMR: 0.28 (SiMe), 0.79 (Me_3SnBr), 1.30 (Me_2SnBr_2)

^{11}B-NMR: 26.8 (26%), 34.0 (19%), 51.1 (8%), 57.4 (19%), 62.9 (26%, $MeBBr_2$), 79.2 (4%, Me_2BBr).

Umsetzung von Bis(dichlorboryl)trimethylsilylamin mit dem Bleisalz von Methylthiol

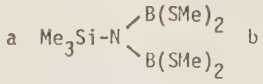
5.40 g (18 mMol) $Pb(SMe)_2$ werden in 20 ml Toluol aufgeschlämmt und die Suspension auf -78 °C gekühlt. Man tropft nun unter Rühren 1 ml (1.27 g, 5.1 mMol) Diborylamin in 5 ml Toluol gelöst zu und läßt unter Rühren auftauen. Anschließend wird 2h unter

Rückfluß gekocht. Das gebildete Bleichlorid und das überschüssige Bleithiomethanolat werden mit einer D4-Fritte abfiltriert und mit 5 ml Toluol gewaschen. Das Lösungsmittel wird bei lauwarmem Bad und 14 Torr kondensiert und der farbloser flüssiger Rückstand bei 90 °C/10^{-2} Torr destilliert. Man erhält eine farblose penetrant riechende Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.03 g (69%)

$C_7H_{21}B_2NS_4Si$ (297.20)

Ber.:	C	28.29	H	7.12	N	4.71	B	7.27
Gef.[a]:	C	31.02	H	7.40	N	4.68	B	7.15
	C	29.89	H	6.88	N	4.66	B	7.19



^{1}H-NMR: δ_a = 0.48 δ_b = 2.28

^{11}B-NMR: 52.5 $h_{1/2}$ = 925 Hz

^{13}C-NMR: δ_a = 3.0 δ_b = 12.9

---

[a]Nicht luftdicht abgeschlossene Glaskapillaren führten zu nicht reproduzierbaren CH-Analysen.

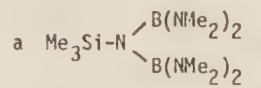
Umsetzung von Bis(dichlorboryl)trimethylsilylamin mit Trimethylsilyldimethylamin

2.0 ml (2.60 g, 10.4 mMol) des Diborylamins werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst und die Lösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Man tropft 8.0 ml (6.0 g, 51.2 mMol) Silylamin, gelöst in 10 ml Methylenchlorid zu, und rührt die Reaktionslösung 10 min bei -78 °C und läßt sie dann unter Rühren auf Zimmertemperatur kommen. Man zieht das Lösungsmittel, überschüssiges $Me_3Si\text{-}NMe_2$ und gebildetes Me_3SiCl (ca. 48.5 mMol, 95%) bei RT/14 Torr ab und destilliert den schwach gelblich gefärbten Rückstand bei 52 °C/1 Torr. Als Produkt erhält man eine dünnflüssige farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2.60 g (88%)

$C_{11}H_{33}B_2N_5Si$ (285.12)

Ber.:	C	46.34	H	11.67	N	24.56	B	7.58
Gef.:	C	46.61	H	10.85	N	24.57	B	7.52



^{1}H-NMR: δ_a = 0.05 δ_b = 2.47 (Int. Verh. 1:2.6)

^{11}B-NMR: 29.2 h(1/2)= 292 Hz

^{13}C-NMR: δ_a = 2.47 δ_b = 40.4

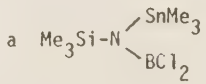
Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin

mit Bortrichlorid

10 ml (13.90 g, 33.5 mMol) des Distannylamins werden in einem 50 ml Schlenkkolben mit 25 ml Methylenchlorid verdünnt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Man kondensiert 2.75 ml (3.93 g, 33.5 mMol) Bortrichlorid in den Reaktionskolben um, rührt die Lösung eine halbe Stunde bei -78°C und läßt sie anschließend unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur kommen. Das Lösungsmittel wird an der Wasserstrahlpumpe bei 0°C abgezogen und das gebildete Trimethylzinnchlorid bei der gleichen Temperatur und 0.1 Torr absublimiert. (6.21 g, 31.0 mMol,93%). Der farblose flüssige Rückstand wird bei 60°C/10^{-2} Torr destilliert. Ausbeute: 9.15 g (82%)

$C_6H_{18}BCl_2NSiSn$ (332.71)

Ber.:	C	21.66	H	5.45	N	4.21	B	3.25	Cl 21.31
Gef.:	C	21.70	H	5.48	N	4.34	B	3.22	Cl 21.15



^{1}H-NMR: δ_a= 0.36 δ_b= 0.57 (Int. Verh. 1:1)
$J(^1H, ^{119}Sn)$= 72.3 $J(^1H, ^{117}Sn)$= 69.3 Hz

^{11}B-NMR: 32.5 h(1/2)= 263 Hz

^{13}C-NMR: δ_a= 4.15 δ_b= 0.49

Thermolyse von Trimethylsilyl(trimethylstannyl)amino-

dichlorboran

2.49 g (7.5 mMol) des Aminoborans werden in einem 25 ml Kolben mit 15 ml Methylenchlorid verdünnt und über Nacht unter Rückfluß gekocht. Man destilliert das Lösungsmittel bei Normaldruck ab, und sublimiert gebildetes Trimethylzinnchlorid (1.44 g, 7.2 mMol, 97%) in ein Sublimationsrohr ab. Der farblose, feste Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet (2h) und aus Methylenchlorid umkristallisiert (Schmp.= 142°C).
Ausbeute: 0.78 g (78%)

$C_9H_{27}B_3Cl_3N_3Si_3$ (400.38)

Ber.:	C	27.00	H	6.80	N	10.49	B	8.10	Cl	26.56
Gef.:	C	27.18	H	6.84	N	10.46	B	8.06	Cl	26.39

$(Me_3Si\text{-}N{=}B\text{-}Cl)_3$

^{1}H-NMR: 0.41

^{11}B-NMR: 34.4

^{13}C-NMR: 3.96

Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)trichlorsilylamin

mit Bortrichlorid

7.50 g (15.7 mMol) des Distannylamins werden in einem 50 ml-Schlenkkolben mit 40 ml Methylenchlorid verdünnt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Man kondensiert dann 1.3 ml (1.84 g, 15.7 mMol) Bortrichlorid in den reaktionskolben, taut auf und rührt die Lösung eine Stunde bei -78 °C um und läßt langsam (2h) auf Raumtemperatur kommen. Man zieht das Lösungsmittel bei 0°C/14 Torr ab und sublimiert entstandenes Trimethylzinnchlorid (3.02 g, 15.2 mMol, 96%) bei RT/1 Torr. Beim Versuch, den festen Rückstand im Vakuum zu trocknen, spaltet sich erneut Me_3SnCl ab (2.79 g, 14.0 mMol, 89%), das in ein Sublimationsrohr aufgefangen wird. Der Rückstand wurde aus Pentan umkristallisiert (Schmp. 265 °C).
Ausbeute: 2.33 g (76%)

$B_4Cl_{16}N_4Si_4$ (778.86)

Ber.:	N	7.19	B	5.55	Cl	72.83
Gef.:	N	7.20	B	5.53	Cl	72.56

$(Cl_3Si\text{-}N{=}B\text{-}Cl)_4$

^{11}B-NMR: 36.2

^{14}N-NMR: -255

^{29}Si-NMR: -112.8

$Cl_3Si\text{-}N\begin{matrix}\nearrow SnMe_3\\ \searrow BCl_2\end{matrix}$ (Zwischenprodukt)

^{1}H-NMR: 0.60 $J(^1H, ^{119}Sn)$= 58 Hz $J(^1H, ^{117}Sn)$= 55.5 Hz

^{11}B-NMR: 35.9

Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin

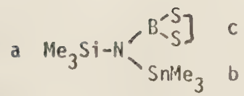
mit Dithiachlorborolan

5.0 ml (6.90 g, 16.75 mMol) des Distannylamins werden in einem 50 ml-Schlenkkolben mit 20 ml Toluol verdünnt und bei -78°C unter kräftigem Rühren mit 1.75 ml (2.32 g, 16.75 mMol) des Chlor-Borolans, in 10 ml toluol gelöst, versetzt. Man läßt die Reaktionslösung in 2h auftauen und rührt über Nacht bei Raumtemperatur weiter. Danach wird das Toluol und entstandenes Trimethylzinnchlorid bei RT/0.1 Torr abgezogen und der farblose, flüssige Rückstand bei 66°C/10^{-3} Torr destilliert.

Ausbeute: 5.35 g (90%)

$C_8H_{22}BNS_2SiSn$ (353.98)

Ber.:	C	27.15	H	6.26	N	3.96	B	3.05
Gef.:	C	27.70	H	6.40	N	4.11	B	2.99



^{1}H-NMR: δ_a= 0.30 δ_b= 0.30 δ_c= 2.74

(Int. Verh. a:b= 1:1, a:c= 2.2:1)

^{11}B-NMR: 50.0

^{13}C-NMR: δ_a= 4.01 δ_b= -0.32 δ_c= 36.87

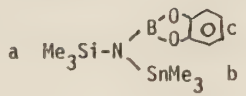
Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin mit B-Chlor-benzodioxaborolan

9.7 ml (13.54 g, 32.65 mMol) des Distannylamins werden in einem 50 ml Schlenkkolben mit 25 ml Toluol gelöst und bei -78 °C mit einer Lösung von 5.04 g (32.7 mMol) des B-Chlorborolans in 10 ml Toluol tropfenweise versetzt. Man läßt die Reaktionslösung unter Rühren auf Zimmertemperatur kommen (30 min) und kocht sie anschließend 2h unter Rückfluß. Nun wird das Toluol bei RT/1 Torr abgezogen und der trübe Rückstand bei 81 °C/10^{-2} Torr über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit, die bei längerem Stehenlassen ohne zu kristallisieren erstarrt.
Ausbeute: 11.37 g (94%)

$C_{12}H_{22}BNO_2SiSn$ (369.90)

Ber.:	C	38.97	H	5.99	N	3.79	B	2.92
Gef.:	C	39.10	H	5.86	N	4.00	B	2.86

Ber.:	C	38.97	H	5.99	N	3.79	B	2.92
Gef.:	C	39.10	H	5.86	N	4.00	B	2.86



a Me_3Si-N (B, O, O, c) $SnMe_3$ b

^{1}H-NMR: δ_a = 0.23 δ_b = 0.43 δ_c = 7.00

$J(^1H, ^{119}Sn)$ = 71.5 $J(^1H, ^{117}Sn)$ = 68.5 Hz

(Int. Verh. a:b = 1:1, a:c = 2.25:1)

^{11}B-NMR: 26.5

^{13}C-NMR: δ_a = 2.98 δ_b = -2.83 δ_c = 121.15

Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin

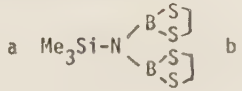
mit B-Chlor-dithiaborolan

5.0 ml (6.95 g, 16.75 mMol) des Distannylamins werden in einem 25 ml-Kolben einpipettiert und in 10 ml Toluol gelöst. Bei°0 C wird nun das in 5 ml Toluol gelöste Borolan (3.5 ml, 4.46 g, 33.5 mMol) langsam (5 min) zugetropft. Die Reaktionslösung wird eine Woche lang bei Raumtemperatur gerührt. Lösungsmittel und entstandenes Trimethylzinnchlorid (6.28 g, 31.5 mMol, 94%) werden bei RT/1 Torr abgezogen und der ölige Rückstand bei 120-130 °C/10^{-3} Torr über eine 10 ml lange Vigreux-Kolonne destilliert. Als Produkt erhält man eine wachs-

artige, flüssige, penetrant riechende Festsubstanz (Schmp. 46 °C).
Ausbeute: 8.45 g (86%)

$C_7H_{17}B_2NS_4Si$ (293.17)

Ber.:	C	28.68	H	5.85	N	4.78	B	7.37
Gef.:	C	28.16	H	5.62	N	4.52	B	7.29



^{1}H-NMR: δ_a= 0.46 δ_b= 2.95

^{11}B-NMR: 54.0 h(1/2)= 1250 Hz

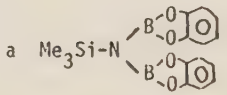
^{13}C-NMR: δ_a= 1.82 δ_b= 37.14

Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin mit B-Chlor-benzodioxaborolan

5.0 ml (6.97 g, 16.8 mMol) des Distannylamins werden in einem 50 ml-Schlenkkolben mit 25 ml Toluol verdünnt und auf -78 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von 5.19 g (33.6 mMol) B-Chlor-benzodioxaborolan in 20 ml Toluol und läßt die Reaktionslösung langsam (2h) auf Raumtemperatur kommen. Man rührt die Lösung 2h lang bei RT und kocht sie anschließend über Nacht unter Rückfluß. Man zieht das LM bei RT/14 Torr ab und sublimiert gebildetes Trimethylzinnchlorid in einer Sublimations-

miert gebildetes Trimethylzinnchlorid in einer Sublimationsapparatur. Der farblose, feste Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet und aus Pentan umkristallisiert (Schmp. 260°C). Ausbeute: 4.36 g (80%)

Ber.:	C	55.43	H	5.27	N	4.31	B	6.65
Gef.:	C	54.40	H	5.39	N	4.31	B	6.57



^{1}H-NMR: δ_a = 0.60 δ_b = 7.07- 7.36 (Int. Verh. 1:1)

^{11}B-NMR: 27.9

^{13}C-NMR: δ_a = 1.98 δ_b = 112.36, 122.76, 148.74

Reaktion von Bis(dithiaborolanyl)trimethylsilylamin mit Bortrichlorid (NMR-Versuch)

0.15 g (0.5 mMol) des Diborylamins werden in ein NMR-Röhrchen einpipettiert und in 0.2 ml Methylenchlorid gelöst. Man Kondensiert nun 0.13 g (1.4 mMol) Bortrichlorid im Vakuum ein und schmilzt es ab. Nach dem Auftauen werden NMR-Spektren gemessen.

^{1}H-NMR: 0.43 (Me_3Si-$N(BCl_2)_2$), 2.98 (B-Chlordithiaborolan[84,163]), (Int. Verh. 1:1)

lan[84.163]), (Int. Verh. 1:1)

^{11}B-NMR: 39.1 ($Me_3Si-N(BCl_2)_2$), 62.0 (B-Chlor-dithiaborolan), (Int. Verh. 1:1) 46.6 (BCl_3)

Umsetzung von Bis(benzodioxaborolanyl)trimethylsilylamin mit Bortrichlorid (NMR-Versuch)

Man füllt 0.5 ml einer 0.3 m Hexanlösung des Diborylamins in ein NMR-Röhrchen ein und kondensiert 0.1 g Bortrichlorid ein, ehe man das Röhrchen abschmilzt. Nach dem Auftauen wird das Röhrchen über Nacht auf 60 °C erwärmt. Danach findet, nach ^{11}B-Spektrum keine Reaktion statt.

^{11}B-NMR: 46.4 (BCl_3), 28.6 (Bis(benzodioxaborolanyl)-trimethylsilylamin)

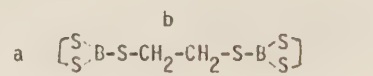
Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)trichlorsilylamin mit B-Chlor-dithiaborolan

3.45 ml (4.80 g, 10 mMol) des Distannylamins werden in 20 ml Pentan gelöst und bei -20 °C mit 2.2 ml (2.80 g, 20 mMol) Chlordithiaborolan versetzt und unter Rühren auf Zimmertemperatur gebracht, wobei sich die Lösung violett färbt. Zur Vervollstän-

digung der Reaktion wird die Lösung für 24h unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten fällt ein farbloser Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wird dann mehrere Tage stehengelassen. Dabei bilden sich einzelne gelbe Kristalle, die isoliert und untersucht wurden. Nach Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum wurde vergeblich versucht, aus dem flüssigen Rückstand durch Destillation das erwartete Diborylamin $Cl_3SiN(BS_2C_2H_4)_2$ zu isolieren.

$C_6H_{12}B_2S_6$ (298.17) gelbe Kristalle

Ber.:	C	24.17	H	4.06
Gef.:	C	23.46	H	4.00



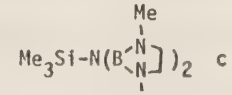
^{1}H-NMR: δ_a = 3.38 δ_b = 3.20

^{11}B-NMR: 64.2 (Lit.[74,83]: 64.0)

Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin mit B-Chlor-N,N'-dimethyl-diazaborolidin

3.0 ml (4.15 g, 10 mMol) Distannylamin und 8.5 ml (6.8 g, 51 mMol) B-Chlor-diazaborolidin werden in einen 25 ml Schlenkkolben einpipettiert und für 2h auf 120 °C erhitzt. Das überschüs-

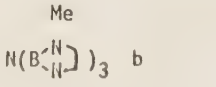
sige Borolidin und entstandenes Trimethylzinnchlorid werden an der Wasserstrahlpumpe abgezogen und der Rückstand wird bei 54 °C/10^{-2} Torr destilliert. Als Produkt erhält man 2.72 g (94%) einer farblosen Flüssigkeit, die beim Stehenlassen zum Teil wachsartig auskristallisiert. Sie besteht, wie die NMR-Untersuchungen zeigten, aus einem Gemisch von Di- (68%) und Triborylamin (32%).



^{1}H-NMR: δ_a = 0.14 δ_b = 2.45 δ_c = 3.06

^{11}B-NMR: 27.8

^{13}C-NMR: δ_a = 3.42 δ_b = 34.79 δ_c = 50.90



^{1}H-NMR: δ_a = 2.54 δ_b = 3.06

^{11}B-NMR: 27.8

^{13}C-NMR: δ_a = 33.59 δ_b = 50.90

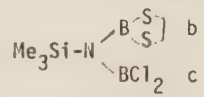
Umsetzung von Trimethylsilyl(trimethylstannyl)aminodithia-

borolan mit Bortrichlorid

5.2 g (14.7 mMol) des Aminoborans werden in einem 25 ml Schlenkkolben mit 20 ml Methylenchlorid gelöst und auf -78°C gekühlt. Man kondensiert nun unter Rühren 1.20 ml (1.72 g, 14.7 mMol) Bortrichlorid in den Reaktionskolben und läßt das Reaktionsgemisch in 24h auf Raumtemperatur kommen, kocht eine Stunde lang unter Rückfluß und zieht das Lösungsmittel bei RT/14 Torr ab. Entstandenes Trimethylzinnchlorid wird bei RT/0.1 Torr wegsublimiert (2.79 g, 14.0 mMol, 95%) und der zähflüssige Rückstand im Hochvakuum getrocknet (2h). Aus wenig Pentan (7.5 ml) umkristallisiert, bekommt man farblose, penetrant riechende Kristalle(Schmp. 48°C), die im Hochvakuum vorsichtig getrocknet werden. Ausbeute: 3.05 g (76%)

$C_5H_{13}B_2Cl_2NS_2Si$ (271.90)

Ber.:	C	22.09	H	4.82	N	5.15	B	7.95	Cl 26.08
Gef.:	C	22.37	H	4.90	N	&.17	B	7.83	Cl 25.86



^{1}H-NMR: δ_a = 0.43 δ_b = 3.39 (Int. Verh. 2.3:1)

^{11}B-NMR: δ_b = 62.2 δ_c = 31.9 (Iht. Verh. 1:1)

^{13}C-NMR: δ_a = 1.77 δ_b = 38.15

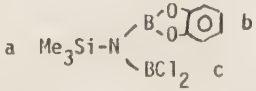
Umsetzung von Trimethylsilyl(trimethylstannyl)benzodioxaborolanylamin mit Bortrichlorid

1.0 ml (1.50 g, 4.0mMol) des Aminoborans weden in einem 25 ml-Schlenkkolben mit 10 ml Methylenchlorid verdünnt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Man kondensiert danach 0.33 ml (0.47 g, 4.0 mMol) Bortrichlorid in den Reaktionskolben und rührt die Lösung 30 min bei -78 °C. Nach dem Auftauen wird das Lösungsmittel bei RT/14 Torr abgezogen und das gebildete Trimethylzinnchlorid bei RT/1 Torr absublimiert (0.73 g, 3.7 mMol, 92%). Der farblose, flüssige Rückstand wird anschließend bei 64 °C/10^{-3} Torr destilliert.

Ausbeute: 1.03 g (88%)

$C_9H_{13}B_2Cl_2NO_2Si$ (287.82)

Ber.:	C	37.56	H	4.55	N	4.87	B	7.51	Cl 24.64
Gef.:	C	37.48	H	4.68	N	4.81	B	7.43	Cl 24.45



^{1}H-NMR: δ_a = 0.48 δ_b = 7.12-7.40 m (Int.Verh. 2.3:1)

^{11}B-NMR: δ_b = 30.0 sh δ_c = 34.5

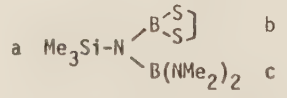
^{13}C-NMR: δ_a = 1.41 δ_b = 148.60, 123.60, 113.15

Umsetzung von Trimethylsilyl(dithiaborolanyl)aminodichlorboran mit Trimethylsilyldimethylamin

1.40 g (5.1 mMol) des Diborylamins werden in 15 ml Methylenchlorid gelöst und auf -78 °C gekühlt. Man tropft unter Rühren 1.50 ml (1.20 g, 10.2 mMol) des silylamins, in 15 ml Methylenchlorid gelöst hinzu, läßt die Reaktionslösung langsam (2h) auftauen und kocht sie anschließend weitere 2h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel und gebildetes Trimethylzinnchlorid (9.6 mMol, 94%) werden bei RT/14 Torr über eine kurze Vigreux-Kolonne bei 82 C/10^{-3} Torr destilliert.
Ausbeute: 1.18 g (79%)

$C_9H_{25}B_2N_3S_2Si$ (289.15)

Ber.:	C	37.38	H	8.70	N	14.53	B	7.48
Gef.:	C	37.71	H	8.53	N	14.73	B	7.26



^{1}H-NMR: δ_a= 0.22 δ_b= 3.07 δ_c= 2.60

^{11}B-NMR: δ_b= 48.7 δ_c= 28.6

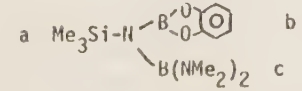
^{13}C-NMR: δ_a= 1.28 δ_b= 36.52 δ_c= 39.74

Umsetzung von Trimethylsilyl(benzodioxaborolanyl)aminodichlorboran mit Trimethylsilyldimethylamin

0.78 g (2.7 mMol) des Diborylamins werden in einem 25 ml-Schlenkkolben in 10 ml Methylenchlorid gelöst und auf -78 °C gekühlt. Man tropft nun 1.0 ml (0.81 g, 6.9 mMol) des in 5 ml Methylenchlorid gelösten Silylamins hinzu und läßt die Reaktionslösung langsam und unter ständigem Rühren auf Zimmertemperatur kommen. Nach einstündigem Rückflußkochen wird das Lösungsmittel, überschüssiges Silylamin und gebildetes Trimethylsilylchlorid bei RT/14 Torr abgezogen und der farblose, flüssige Rückstand bei 76 °C/10^{-3} Torr destilliert.
Ausbeute: 0.70 g (85%)

$C_{13}H_{25}B_2N_3O_2Si$ (305.07)

Ber.:	C	51.18	H	8.26	B	7.09	N	13.77
Gef.:	C	51.00	H	8.22	B	6.99	N	13.96



^{1}H-NMR: δ_a = 0.40 δ_b = 7.02- 7.24 m δ_c = 2.80
(Int. Verh. a:b = 2.3:1 , a:c = 1:1.3)

^{11}B-NMR: δ_b = 27.0 δ_c = 26.8 (Int. Verh. 1:1)

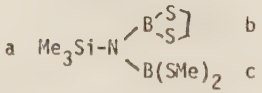
^{13}C-NMR: δ_a = 1.33 δ_b = 149.82, 122.06, 111.09 δ_c = 40.07

Umsetzung von Trimethylsilyl(dithiaborolanyl)aminodichloboran mit dem Bleisalz von Methylthiol

3.03 g (10 mMol) des Bleimercaptids werden in einem 25 ml-Schlenkkolben mit 20 ml Benzol aufgeschlämmt, in einem Trokkeneis/Isopropanol-Bad auf -30 °C gekühlt und unter Rühren mit einer Lösung von 0.96 g des Diborylamins in 5 ml Benzol versetzt. Nach dem Auftauen wird die Reaktionslösung für 3h unter Rückfluß gekocht. Überschüssiges Bleimercaptid und entstandenes Bleidichlorid werden abgefrittet und die Lösung bei 30 °C/1 Torr eingeengt. Der Rückstand wird bei 106 °C/10^{-3} Torr destilliert und man erhält als Produkt eine farblose, ölige, äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit.
Ausbeute: 0.86 g (83%)

$C_7H_{19}B_2NS_4Si$ (295.22)

Ber.:	C	28.48	H	6.49	N	4.74	B	7.33
Gef.:	C	28.69	H	6.77	N	4.76	B	7.28



^{1}H-NMR: δ_a = 0.33 δ_b = 2.18 δ_c = 3.13

(Int.Verh. a:b:c = 2.25:1:1.5)

^{11}B-NMR: δ_b = 56.0 δ_c = 47.1 (Int. Verh. 1:1)

^{13}C-NMR: δ_a = 1.52 δ_b = 37.00 δ_c = 12.11

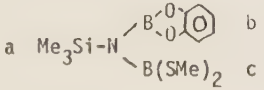
Umsetzung von Trimethylsilyl(benzodioxaborolanyl)amino-dichlorboran mit dem Bleisalz von Methylthiol

Eine Suspension von 3.71 g (12 mMol) $Pb(SMe)_2$ in 20 ml Benzol wird bei -30 °C mit einer Lösung von 1.16 g (4 mMol) des Diborylamins in 5 ml Benzol versetzt und langsam (1h) auf Raumtemperatur gebracht. Die Reaktionslösung wird für 3h unter Rückfluß gekocht und dann vom überschüssigen Bleimercaptid sowie entstandenem Bleidichlorid durch Filtration getrennt. Nach Abzug des Lösungsmittels bei 30 °C/1 Torr wird der ölige Rückstand bei 92 °C/10^{-3} Torr destilliert.

Ausbeute: 1.08 g (86%)

$C_{11}H_{19}B_2NO_2S_2Si$ (311.14

Ber.:	C	42.46	H	6.16	N	4.50	B	6.96
Gef.:	C	42.02	H	6.23	N	4.71	B	6.81



^{1}H-NMR: δ_a = 0.53 δ_b = 7.00- 7.28 m δ_c = 2.34

(Int. Verh. a:b:c = 2.25:1:1.5)

^{11}B-NMR: δ_b = 23.0 δ_c = 55.0 (Int. Verh. 1:1)

^{13}C-NMR: δ_a = 1.66 δ_b = 148.98, 122.47, 112.09 δ_c = 12.17

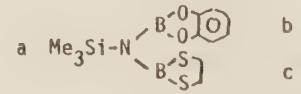
Umsetzung von Trimethylsilyl(trimethylstannyl)benzodioxaborolanylamin mit B-Chlor-dithiaborolan

1.90 g(5.0 mMol) des Aminoborans werden in 10 ml Toluol gelöst und bei -78 °C unter kräftigem Rühren mit 0.53 ml (0.71 g, 5.0 mMol) B-Chlor-dithiaborolan tropfenweise versetzt. Man läßt die Reaktionslösung langsam (2h) auf Raumtemperatur kommen und rührt 24h bei dieser Temperatur. Man setzt danach einen Sublimationskühler auf und zieht bei handwarmem Ölbad das Lösungsmittel weg, während das entstandene Trimethylzinnchlorid im Kühler kondensiert. Es werden 0.95 g (4.8 mMol, 94%) Me_3SnCl isoliert. Der ölige Rückstand wird bei 90 °C/10^{-3} Torr destilliert. Man erhält eine ölige, farblose, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.35 g (85%)

$C_{11}H_{17}B_2NO_2S_2Si$ (309.09)

Ber.:	C	42.75	H	5.54	N	4.53	B	7.00
Gef.:	C	42.94	H	5.69	N	4.39	B	6.94



^{1}H-NMR: δ_a = 0.54 δ_b = 7.01- 7.33 m δ_c = 3.24

(Int.Verh. a:b:c = 2.25:1:1)

^{11}B-NMR: δ_b = 26.9 δ_c = 53.4 (Int. Verh. 1:1)

^{13}C-NMR: δ_a = 2.50 δ_b = 148.47, 121.71, 112.33 δ_c = 36.92

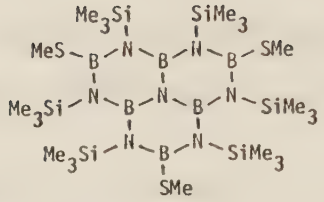
Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin

mit Tris(methylmercapto)boran

20.0 ml (27.80 g, 67.0 mMol) des distannylamins werden in einem 100 ml-Schlenkkolben mit 50 ml Toluol verdünnt und die Lösung auf -20 °C gekühlt. Man tropft nun unter Rühren 8.95 ml (11.41 g, 75 mMol) Mercaptoboran zu, läßt die reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur kommen und rührt zwei Tage bei dieser Temperatur. Danach wird die Temperatur langsam (25 °C/d) bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhöht. Nach etwa einer Woche (insgesamt) ist die Reaktion beendet (^{1}H-NMR). Man kondensiert das Lösungsmittel bei 30 °C/14 Torr ab, während Me_3Si-SMe und Me_3Sn-SMe bei 30 °C/0.1 Torr abgezogen werden. Der farblose, feste Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet (4h) und aus Pentan umkristallisiert (Schmp. 345 °C).
Ausbeute: 6.15 g (86%)

$C_{21}H_{63}B_6N_7S_3Si_6$ (743.35)

Ber.:	C	33.93	H	8.54	N	13.19	B	18.73
Gef.:	C	32.75	H	7.98	N	11.10	B	18.38



a b

^{1}H-NMR: δ_a = 0.29 δ_b = 2.26 (Int. Verh. 6:1)

^{11}B-NMR: 39.4 (unsymmetrisches Signal, h1/2 = 480 Hz)

^{13}C-NMR: δ_a = 4,61 δ_b = 13.31

Umsetzung des B_6N_7-Phenalens (N-$SiMe_3$, B-SMe) mit Bortrichlorid (NMR-Versuch)

0.19 g (0.25 mMol) des Phenalens werden in einem NMR-Röhrchen mit 0.3 ml Toluol gelöst. Man kondensiert 0.1 ml (0.13 g, 1 mMol) Bortrichlorid ins Röhrchen und schmilzt es ab. Das Röhrchen wird für 3h auf 80°C, dann für weitere 2h auf 100°C erhitzt. Alles Flüchtige wird im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand wird spektroskopisch untersucht.

^{1}H-NMR: 0.39

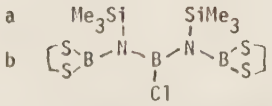
^{11}B-NMR: 31.9

^{13}C-NMR: 4.61

Umsetzung von Trimethylsilyl(dithiaborolanyl)aminodichlorboran mit Trimethylsilyl(trimethylstannyl)dithiaborolanylamin

1.71 g (6.0 mMol) des Diborylamins gelöst in 20 ml Toluol werden in einem 25 ml-Schlenkkolben bei Raumtemperatur mit 2.13 g (6.0 mMol) des Stannylaminoborans versetzt und über Nacht (10h) unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten der Reaktionslösung werden Lösungsmittel und entstandenes Trimethylzinnchlorid (1.10 g, 92%) im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus wenig Toluol umkristallisiert (Schmp. 137°C).
Ausbeute: 1.67 g (65%)

Ber.:	C	28.15	H	6.14	N	6.57	B	7.61
Gef.:	C	29.01	H	5.86	N	5.47	B	7.46

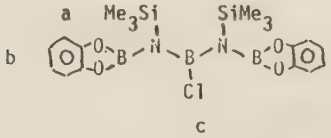


^{1}H-NMR: δ_a = 0.34 δ_b = 3.20 (Int. Verh. 2.25:1)

^{11}B-NMR: $\delta_{b,c}$ = 55.0 (h1/2 = 258 Hz)

Umsetzung von Trimethylsilyl(benzodioxaborolanyl)amino-dichlorboran mit Trimethylsilyl(trimethylstannyl)-benzodioxaborolanylamin (NMR-Versuch)

Drei Tropfen des Diborylamins (0.15 g, 0.5 mMol) werden in einem NMR-Röhrchen mit 0.3 ml Toluol verdünnt und bei Raumtemperatur mit vier Tropfen (0.20 g, 0.5 mMol) des Stannylaminoborans versetzt. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und über Nacht (12h) auf 100°C erhitzt. Alles Flüchtige wird im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand (Schmp. 63°C) wird spektroskopisch untersucht.



^{1}H-NMR: δ_a = 0.55 δ_b = 7.04- 7.32 m

^{11}B-NMR: $\delta_{b,c}$ = 27.5 (unsymmetrisches Signal, h1/2 = 250 Hz)

^{13}C-NMR: δ_a = 1.87 δ_b = 148.7, 122.7, 112.3

IV ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Der große Reaktivitätsunterschied zwischen SiN- und SnN-Verbindungen gegenüber LEWIS-Säuren läßt sich am besten mit den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen in diesen Verbindungen erklären. Wegen der größeren π-Wechselwirkung in der SiN-Bindung und die damit verbundene sp^2-Hybridisierung des Stickstoffs ist der elektrophile Angriff beachtlich erschwert.

Bei den SnN-Verbindungen bedingt der größere Polaritätsunterschied und die fehlende π-Wechselwirkung zwischen den leeren d-Orbitalen des Zinns und dem doppeltbesetzten p-Orbital des Stickstoffs eine wesentlich höhere Basizität des Stickstoffs. Der Stickstoff ist in diesen Verbindungen pyramidal konfiguriert. Daher reagiert Tris(trimethylstannyl)amin mit Bortrichlorid zum Triborylamin, während aus dem Tris(trimethylsilyl)-amin nur das Aminoboran gebildet wird:

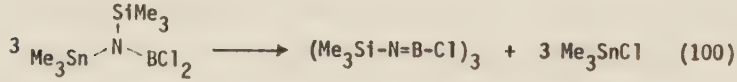
$$(Me_3Si)_2N\text{-}BCl_2 \xleftarrow[-\ Me_3SiCl]{+\ N(SiMe_3)_3} BCl_3 \xrightarrow[-3\ Me_3SnCl]{+\ N(SnMe_3)_3} N(BCl_2)_3 \qquad (98)$$

Sind an einem Stickstoffatom sowohl Silyl- als auch Stannylgruppen gebunden, werden bevorzugt nur letztere abgespalten:

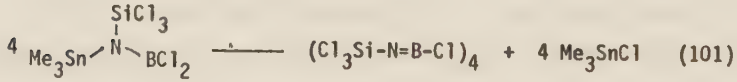
$$Me_3Sn\text{-}N(SiMe_3)\text{-}SnMe_3 \xrightarrow[-\ Me_3SnCl]{+\ BCl_3} Me_3Sn\text{-}N(SiMe_3)\text{-}BCl_2 \xrightarrow[-\ Me_3SnCl]{+\ BCl_3} Cl_2B\text{-}N(SiMe_3)\text{-}BCl_2 \qquad (99)$$

Die Chloratome der Borylgruppen lassen sich leicht gegen andere Substituenten austauschen.

Auch weniger reaktive Borhalogenide wie das Benzdioxa-, Dithia- und das N,N'-Dimethyldiazachlorborolan reagieren in gleicher Weise mit dem Silyldistannylamin 15. Mit Ausnahme von Verbindungen des Typs $X_3Si\text{-}N(SnMe_3)BCl_2$ (X= Me, Cl), die zum Borazin bzw. zum cyclo-Tetraazatetraboran nach Gl.(100) bzw. (101) cyclisieren, sind die neuen Verbindungen Thermisch stabil.

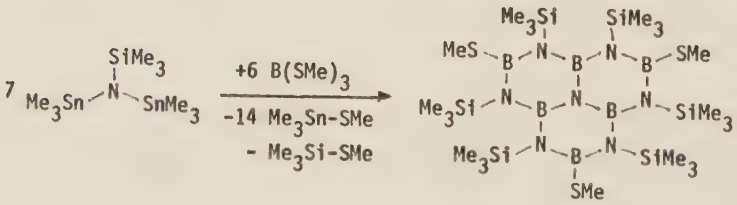


$$3\ Me_3Sn\text{-}N(SiMe_3)\text{-}BCl_2 \longrightarrow (Me_3Si\text{-}N{=}B\text{-}Cl)_3 + 3\ Me_3SnCl \qquad (100)$$



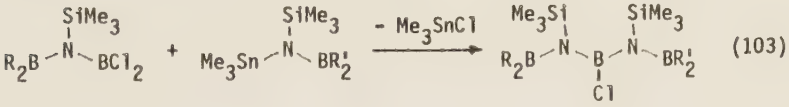
$$4\ Me_3Sn\text{-}N(SiCl_3)\text{-}BCl_2 \longrightarrow (Cl_3Si\text{-}N{=}B\text{-}Cl)_4 + 4\ Me_3SnCl \qquad (101)$$

Die Isolierung eines weiteren BN-Ringsystems mit dem Grundgerüst des Phenalens gelang bei der Umsetzung von Bis(Trimethylstannyl)trimethylsilylamin mit Tris(methylthio)boran nach Gl. (102):



(102)

Durch geeignete Wahl der Ausgangsverbindungen lassen sich mit Hilfe der Stannazanspaltung auch sonst schwer zugängliche Kettenmoleküle gewinnen:



(103)

V LITERATURVERZEICHNIS

1 A. MICHAELIS und K. LUXEMBURG,
Ber. Dtsch. Chem. Ges., 29 (1896) 710.

2 E. WIBERG,
Naturwissenschaften, 35 (1948) 182, 212.

3 K. NIEDENZU und J. W. DAWSON,
J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 4223.

4 J. GOUBEAU und H. J. BECHER,
Z. Anorg. Allg. Chem., 268 (1952) 133.

5 J. GOUBEAU, M. RATHZ und H. J. BECHER,
Z. Anorg. Allg. Chem., 275 (1954) 161.

6 J. GOUBEAU,
Angew. Chem., 73 (1961) 305.

7 J. GOUBEAU,
Advan. Chem. Ser., 42 (1964) 87.

8 K. NIEDENZU,
Angew. Chem., (1964) 168.

9 W. GORDY,
J. Chem. Physics, 14 (1946) 305.

10 G. E. RYSCHKEWITSCH, W. S. BREY und A. SAJI,
J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 1010.

11 P. A. BARFIELD, M. F. LAPPERT und J. LEE,
Proc. Chem. Soc. (London), 1961 421.

12 H. BECHER und J. GOUBEAU,
Z. Anorg. Allg. Chem., 270 (1952) 273.

13 A. L. ALLRED,
J. Inorg. Nucl. Chem., 17 (1961) 215.

14 H. BÖRGER,
Angew. Chem., 85 (1973) 519.

15 H. BÖRGER,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 474.

16 C. GLIDEWELL, D. W. H. RANKIN, A. G. ROBIETTE und G. M. SHELDRICK, J. Mol. Struct., 5 (1970) 231.

17 E. A. EBSWORTH und H. J. EMELEUS, J. Chem. Soc., 1958 2150.

18 E. W. ABEL, D. A. ARMITAGE und G. R. WILLEY, Trans. Faraday Soc., 60 (1964) 1257.

19 D. SCHMID und U. WANNAGAT, Chemiker-Ztg., 98 (1974) 575.

20 M. BECKE-GOERING und H. KRILL, Chem. Ber., 94 (1961) 1059.

21 H. NÖTH, Z. Naturforsch., 16b (1961) 618.

22 H. JENNE und K. NIEDENZU, Inorg. Chem., 3 (1964) 68.

23 E. W. ABEL, D. A. ARMITAGE, R. P. BUSH und G. R. WILLEY, J. Chem. Soc., 1965 62.

24 R. L. WELLS und A. L. COLLINS, Inorg. Chem., 5 (1966) 1327.

25 H. NÖTH und J. M. SPRAGUE, J. Organomet. Chem., 22 (1970) 11.

26 E. W. ABEL, D. A. ARMITAGE, P. R. BUSH und G. R. WILLEY, J. Chem. Soc., A 1971 3674.

27 G. ELTER, O. GLEMSER und W. HERZOG, Chem. Ber., 105 (1972) 115.

28 R. H. NEILSON und R. L. WELLS, Inorg. Chem., 13 (1974) 480.

29 H. NÖTH und W. STORCH, Chem. Ber., 107 (1974) 1028.

30 G. STRIVASTAVA,
J. Organomet. Chem., 69 (1974) 179.

31 H. NÖTH, W. TINHOF und B. WRACKMEYER,
Chem. Ber., 107 (1974) 518.

32 W. HAUBOLD und U. KRAATZ,
Z. Anorg. Allg. Chem., 421 (1976) 105.

33 T. GASPARIS,
Diplomarbeit, Universität München, 1978.

34 K. BARLOS und H. NÖTH,
Chem. Ber., 110 (1977) 3460.

35 H. NÖTH und P. FRITZ,
Z. Anorg. Allg. Chem., 322 (1963) 297.

36 W. HAUBOLD und J. WEIDLEIN,
Z. Anorg. Allg. Chem., 420 (1976) 251.

37 U. S. Borax and Chemical Co. (Erf. G. W. WILLCOCKSON),
US-Pat. 3083228 (26. März 1963), (C. A. 59 (1963) 8788).

38 P. J. PAETZOLD und H. J. HANSEN,
Z. Anorg. Allg. Chem., 345 (1971) 197.

39 H. NÖTH und H. VAHRENKAMP,
J. Organomet. Chem., 16 (1969) 357.

40 K. BARLOS, H. CHRISTL und H. NÖTH,
Liebigs Ann. Chem., 1976 2272.

41 K. BARLOS,
Dissertation, Universität München, 1977.

42 P. GEYMEYER und E. G. ROCHOW,
Mh. Chem., 97 (1966) 429.

43 A. B. BURG und R. J. KULJIAN,
J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950) 3103.

44 S. SIJUSHI und S. WITZ,
J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 2447.

45 A. FINCH, P. J. GARDNER, J. C. LOCKHARDT und E. J. PEARN,
J. Chem. Soc., 1962 1428.

46 M. F. LAPPERT und G. STRIVASTAVA,
Proc. Chem. Soc., 1964 120.

47 R. KÖSTER und K. IWASAKI,
Advan. Chem. Ser., 42 (1964) 148.

48 M. F. LAPPERT und M. K. MAJUMDAR,
Advan. Chem. Ser., 42 (1964) 208.

49 M. F. LAPPERT und M. K. MAJUMDAR,
Proc. Chem. Soc., 1963 88.

50 H. FUSSTETTER,
Dissertation, Universität München, 1977.

51 W. STORCH und H. NÖTH,
Chem. Ber., 110 (1977) 1636.

52 W. STORCH und H. NÖTH,
Angew. Chem., 88 (1976) 231;
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 15 (1976) 235.

53 H. W. ROESKY und H. WIEZER,
Chem. Ber., 107 (1974) 3186.

54 K. JONES und M. F. LAPPERT,
Proc. Chem. Soc., 1965 1944.

55 N. WIBERG und F. HÖFLER,
Spectrochim. Acta,26 A (1970) 31.

56 T. GASPARIS, H. NÖTH und W. STORCH,
Angew. Chem., 91 (1979) 357.

57 H. NÖTH und W. STORCH,
Chem. Ber., 109 (1976) 884.

58 U. WANNAGAT und P. SCHMIDT,
Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4 (1968) 355.

59 H. BÜRGLER und F. HÖFLER,
Spectrochim. Acta, 26 A (1970) 31.

60 A. J. BANISTER, N. N. GREENWOOD, B. P. STRAUGHAN und J. WALKER,
J. Chem. Soc., 1964 995.

61 H. J. BECHER,
Spectrochim. Acta, 19 (1963) 575.

62 H. J. BECHER und H. T. BAECHLE,
Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 48 (1966) 359.

63 G. ELTER,
Dissertation, Universität Göttingen, 1972.

64 G. ELTER, O. GLEMSER und W. HERZOG,
J. Organometal. Chem., 36 (1972) 257.

65 H. J. BECHER und H. T. BAECHLE,
Advances in Chemistry, 42 (1964) 71.

66 K. A. ADRIANOV, V. V. ASTAKHIN und D. A. KOCHKIN,
Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. Khim. Nauk., 1962 1852.
Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci., 1962 1757.

67 R. L. WELLS und A. L. COLLINS,
Inorg. Chem. Lett., 2 (1966) 201.

68 S. LUCAS,
Dissertation, Universität München, 1962.

69 H. NÖTH und G. ABELER,
Chem. Ber., 101 (1968) 969.

70 H. NÖTH und G. ABELER,
Angew. Chem., 73 (1965) 506.
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4 (1965) 522.

71 I. GEISLER und H. NÖTH,
Chem. Ber., 106 (1973) 1943.

72 R. L. WELLS und R. H. NEILSON,
Syn. Inorg. Metal-Org. Chem., 3 (1973) 137.

73 R. L. WELLS, H. L. PAIGE und C. G. MORELAND,
Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7 (1971) 177.

74 E. W. ABEL, D. A. ARMITAGE und R. P. BUSCH,
J. Chem. Soc., 1965 7098.

75 E. V. VAN DEN BERGHE und G. P. VAN DEN KELEN,
J. Organometal. Chem., 26 (1971) 207.

76 J. D. KENNEDY und W. McFARLANE,
J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1974 146.

77 K. A. HOOTON und A. L. ALLRED,
Inorg. Chem., 4 (1965) 671.

78 E. W. ABEL und D. B. BRADY,
J. Chem. Soc., 1965 1192.

79 S. G. SHORE, J. L. CHRIST, B. LOCKMAN, J. R. LONG und
A. D. COON,
J. Chem. Soc. Dalton, 1972 1123.

80 H. NÖTH, R. STAUDIGL und W. STORCH,
Chem. Ber., 114 (1981) 3024.

81 W. STORCH,
Privatmitteilung.

82 B. Z. EGAN, S. G. SHORE und E. J. BONNELL,
Inorg. Chem., 3 (1964) 1024.

83 R. GOETZE,
Dissertation, Universität München, 1976.

84 A. FINCH und J. PEARN,
Tetrahedron, 20 (1964) 173.

85 O. J. SCHERER,
Organomet. Chem.,Rev. A 3 (1968) 281.

86 A. FINCH und D. STEELE,
Trans. Farad. Soc., 60 (1964) 2125.

87 R. GOETZE und H. NÖTH,
Z. Naturforsch., B 35 (1980) 1212.

88 R. H. CRAGG, J. P. N. HUSBAND und A. F. WESTON,
J. Chem. Soc. Dalton Trans.,1973 568.

89 Q. N. PORTER und I. BALTAS,
Mass. Spectrometry of Heterocyclic Compounds,
J. Wiley Intercience 1971.

90 R. L. WELLS und A. L. COLLINS,
Inorg. Chem., 7 (1968) 419.

91 H. S. TURNER und R. J. WARNE,
J. Chem. Soc., 1965 6421.

92 R. G. JONES und C. R. KINNEY,
J. Amer. Chem. Soc., 61 (1939) 1378.

93 H. VAHRENKAMP,
Dissertation, Universität München, 1967.

94 P. GEYMAYER, E. G. ROCHOW und U. WANNAGAT,
Angew. Chem., 76 (1964) 499.
Angew. Chem. Int. Ed., 3 (1964) 633.

95 P. GEYMAYER und E. G. ROCHOW,
Monatsh. Chem., 97 (1966) 437.

96 P. T. CLARKE und H. M. POWELL,
J. Chem. Soc., B 1966 1172.

97 V. I. SPITSYN, I. D. KOLLI und T. G. SEVASTYANOVA,
Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 1973 1203.
Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci., 1973 1165.

98 H. S. TURNER und R. J. WARNE,
Proc. Chem. Soc., 1962 69.

99 I. M. BUTCHER und W. GERRARD,
J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 823.

100 H. S. TURNER und R. J. WARNE,
National Research Development Corp.,
B. P. 937430 (1959/63); C. A. 60 (1964) 25756.

101 R. H. NEILSON und R. L. WELLS,
Syn. Inorg. Metal-Org. Chem., 3 (1973) 283.

102 V. BOEKELHEIDE und C. E. LARABEE,
J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950) 1245.

103 D. P. CRAIG,
J. Chem. Soc., 1959 997.

104 N. C. BAIRD und M. A. WHITEHEAD,
Can. J. Chem., 45 (1967) 2059.

105 W. BONTHRONE und D. H. REID,
J. Chem. Soc., 1959 2773.

106 D. H. REID und R. G. SUTHERLAND,
J. Chem. Soc., 1963 3295.

107 R. PETTIT,
J. Chem. Soc., 82 (1960) 1972.

108 R. PETTIT,
Chem. and Ind., 1956 1306.

109 A. FINCH, J. B. LEACH und J. M. MORRIS,
Organomet. Chem. Rev., A 4 (1969) 1.

110 R. K. BARTLETT, H. S. TURNER, R. J. WARNE,
M. A. YOUNG und I. J. LAWRENSON,
J. Chem. Soc., A 1966 479.

111 I. B. ATKINSON, C. A. BECK, B. R. CURRELL und S. U. SHEIK,
Inorg. Symp. Inorg. Polymers, London 1969.

112 H. NÖTH, D. NÖLLE und W. WINTERSTEIN,
Z. Anorg. Allg. Chem., 406 (1974) 235.

113 M. PASDELOUP, G. CROS, G. COMMENDES und J. P. LAURENT,
Bull. Soc. Chim. France, 1971 754.

114 F. A. DAVIS, M. J. S. DEWAR und R. JONES,
J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 706.

115 B. WRACKMEYER und H. NÖTH,
Chem. Ber., 109 (1976) 3480.

116 H. NÖTH und H. VAHRENKAMP,
Chem. Ber., 99 (1966) 1049.

117 E. F. MOONEY und M. G. ANDERSON,
Ann. Rev. NMR-SPECTR., 2 (1969) 219,
New York Academic Press.

118 H. NÖTH und B. WRACKMEYER,
NMR, Basic Principles and Progress, 14 (1978),
Springer Verlag Heidelberg.

119 K. NIEDENZU, H. BEYER und H. JENNE,
Chem. Ber., 96 (1963) 2649.

120 H. S. TURNER und R. J. WARNE,
Adv. Chem. Ser., 42 (1964) 290.

121 H. NÖTH und U. SCHUCHARDT,
Z. Anorg. Allg. Chem., 418 (1975) 97.

122 W. BECKER, W. BECK, H. NÖTH und B. WRACKMEYER,
Chem. Ber., 105 (1972) 2883.

123 H. NÖTH und H. VAHRENKAMP,
Chem. Ber., 100 (1967) 3353.

124 J. G. HAASNOT und W. L. GROENEVELD,
Z. Naturforsch., 29 b (1974) 52.

125 N. N. GREENWOOD und J. WALKER,
Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1 (1965) 65.

126 H. FUSSTETTER, H. NÖTH, B. WRACKMEYER und W. McFARLANE,
Chem. Ber., 110 (1977) 3172.

127 M. PASDELOUP, J. P. LAURENT und P. LEPAGE,
Bull. Soc. Chim. France, 1970 102.

128 A. MELLER,
Organomet. Chem. Rev., 2 (1967) 1.

129 K. E. BLICK, K. NIEDENZU, W. SAWODNY, M. TAKASUKA,
T. TONANI und H. WATANABE,
Inorg. Chem., 10 (1971) 1133.

130 A. MELLER,
Gmelin, Borverbindungen, 5 (1975) 121,
Springer Verlag Berlin.

131 J. H. S. GREEN, W. KYNASTON und H. M. PAISLEY,
Advan. Chem. Ser., 42 (1964) 301.

130 A. MELLER,
Gmelin Borverbindungen, 5 (1975) 121,
Springer Verlag Berlin.

131 J. H. S. GREEN, W. KYNASTON und H. M. PAISLEY,
Advan. Chem. Ser., 42 (1964) 301.

132 H. BEYER, H. JENNE, J. B. HYNES und K. NIEDENZU,
Advances in Chemistry, 42 (1964) 266.

133 I. M. BUTCHER, W. GERRARD, E. F. MOONEY,
R. A. ROTHENBURRY und H. A. WILLIS,
Spectrochim. Acta, 18 (1962) 1487.

134 A. MELLER,
unveröffentlicht.

135 H. J. BECHER und S. FRICK,
Z. Anorg. Allg. Chem., 295 (1959) 83.

136 H. BEYER, J. B. HYNES, H. JENNE und K. NIEDENZU,
Intern. Symp. on Boron-Nitrogen Chemistry,
Durham 1963, Preprints of Papers 98.

137 H. WATANABE, M. NARISADA, T. NAKAGAWA und M. KUBO,
Spectrochim. Acta, 16 (1960) 78.

138 A. W. LAUBENGAYER, K. WATTERSON, D. R. BIDINOSTI und
R. F. PORTER,
Inorg. Chem., 2 (1963) 519.

139 V. GUTMANN, A. MELLER und R. SCHLEGEL,
Monatsh. Chem., 94 (1963) 1071.

140 E. D. LOUGHRAN, C. L. MADER und W. E. McQUINSTON,
U. S. At. Energy Comm., LA-2368 (1960) 1,
C. A. 1960 12795.

141 A. W. LAUBENGAYER, P. C. MOEWS und R. F. PORTER,
J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 1337.

142 G. MANIANTOV und J. L. MARGRAVE,
J. Inorg. Nucl. Chem., 20 (1961) 348.

143 American Petroleum Institute,
Research Project 44, Mass Spectral Data, Serial No. 1346

144 T. GASPARIS-EBELING und H.NÖTH,
Angew. Chem., 96 (1984) 301.

145 W. HARSBERGER, G. LEE, R. F. PORTER und S. H. BAUER,
Inorg. Chem., 8 (1969) 1683.

146 H. HESS, und B. REISER,
Z. Anorg. Allg. Chem., 381 (1971) 91.

147 D. W. AUBREY, M. F. LAPPERT und M. K. MAJUMDAR,
J. Chem. Soc., 1962 4088.

148 W. GERRARD, M. F. RAPPERT und B. A. MOUNTFIELD,
J. Chem. Soc., 1959 1529.

149 T. T. WANG, P. J. BUSSE und K. NIEDENZU,
Inorg. Chem., 9 (1970) 2150.

150 R. C. OSTHOFF und S. W. KANTOR,
Inorg. Synth., 5 (1957) 55.

151 E. H. AMONOO-NEIZER, R. A. SHAW, D. O. SKOLOVIN und
B. C. SMITH,
Inorg. Synth., 8 (1966) 19.

152 G. R. KRÜGER und H. NIEDERPRÜM,
Inorg. Synth., 8 (1966) 1.

153 M. J. C. HEWSON und R. SCHMUTZLER,
Org. Synth., 18 (1938) 180.

154 R. O. SAUER,
J. Amer. Chem. Soc., 66 (1944) 1707.

155 W. SUNDERMEYER und W. VERBECK,
C. A. 68 (1968) P 2989 g.

156 W. SUNDERMEYER,
Angew. Chem., 77 (1965) 241.

157 R. A. KOZESCHKOW,
Chem. Ber. 66 (1933) 1661.

158 K. SISIDO und S. KOZIMA,
J. Org. Chem., 29 (1964) 907.

159 C. M. WRIGHT und E. L. MUETTERTIES,
Inorg. Synth., 10 (1967) 137.

160 P. CHABRIER und S. H. RENARD,
Compt. Rend., 228 850.

161 E. WIBERG und W. STURM,
Z. Naturforsch., 8 b (1953) 529.

162 J. GOUBEAU, und A. WITTMEYER,
Z. Anorg. Allg. Chem., 270 (1952) 16.

VI DANK

Für die vielfältige Unterstützung, die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanken.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. W. Storch, Dr. B. Wrackmeyer und M. Seitz für die wertvollen Anregungen und Hinweise.

Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeitern des Instituts:
Frau L. Moser und K. Schönauer (Mikroanalyse); Frau G. Hanatschek (IR-Spektren); Frau D. Ewald (Massenspektren); Frau Dr. A. Sebald, Frau E. Eichin, Frau T. Jontczak und die Herren Dr. B. Wrackmeyer, Dr. R. Staudigl, Dr. D. Sedlak, Dr. G. Waltl und R. Rurländer (NMR-Spektren) sowie W. Leiker (Schreinerei).

Ganz besonders hervorzuheben ist die Unterstützung in glastechnischen Fragen durch Herrn H. Lenke, der mich auch in die Kunst des Glasblasens einwies.

VII LEBENSLAUF

Persönliche Daten:

Vor- und Familienname:	Theo Gasparis-Ebeling
Geburtstag, Geburtsort:	9. April 1951 in Rethymno/Kreta
Familienstand:	verheiratet, eine Tochter

Schulbildung:

Sept. 1958 bis Juli 1962	Volksschule in Rethymno/Kreta
Sept. 1962 bis Juli 1969	Naturwissenschaftliches Gymnasium in Rethymno/Kreta Abschluß: Abitur
Jan. bis Juli 1970	Deutschkurse für Fortgeschrittene an der Universität München
WS 1970/71 bis SS 1971	Studienkolleg München Abschluß: Deutsche Hochschulreife

Studium:

WS 1971/72 bis SS 1977	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München Nebenfach: Technische Chemie Abschluß: Diplom
Jan. bis Dez. 1978	Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Nöth
Seit Jan. 1979	Doktorarbeit unter derselben Leitung
Aug. 1980 bis April 1983	Übernahme einer BAT IIa/2-Stelle im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projekts

COPY PRINT
8520 Erlangen Marquardsenstr. 21